



HAL
open science

Thermoélectricité dans les solvants, liquides ioniques et ferrofluides

Michel Beaughon

► **To cite this version:**

Michel Beaughon. Thermoélectricité dans les solvants, liquides ioniques et ferrofluides. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASP133 . tel-03631644

HAL Id: tel-03631644

<https://theses.hal.science/tel-03631644>

Submitted on 5 Apr 2022

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.

Thermoélectricité dans les solvants,
liquides ioniques et ferrofluides
*Thermoelectricity in solvents, ionic liquids and
ferrofluids*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale 564 : physique en Ile de France (PIF)
Spécialité de doctorat: Physique
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, SPEC, 91191, Gif-sur-Yvette,
France.
Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,
le 17/12/2021, par**

Michel BEAUGHON

Composition du Jury

Souad AMMAR Professeure, ITODYS, Univ. de Paris	Présidente du Jury
Jorge GARCÍA-CAÑADAS Associate Professor, Univ. Jaume 1	Rapporteur & Examineur
David LACROIX Professeur, LEMTA, Univ. de Lorraine	Rapporteur & Examineur
Jakub DRNEC Scientifique ESRF	Examineur
Veronika ZINOVYEVA Maîtresse de conférences, IJCLab, Université Paris-Saclay	Examinatrice

Direction de la thèse

Sawako NAKAMAE Directrice de recherche, SPEC, CEA Saclay	Directrice de thèse
---	---------------------

Table des matières

Résumé / Abstract	9
1 Introduction	13
1.1 Contexte	13
1.1.1 Chaleur fatale	14
1.1.2 Chaleur diffuse	16
1.2 Effet thermoélectrique	17
1.2.1 Effet Seebeck	17
1.2.2 Effet Peltier	18
1.2.3 Effet Thompson et relations de Thompson	19
1.3 Matériaux thermoélectriques	20
1.3.1 Rendement maximal théorique d'un matériau thermoélectrique	20
1.3.2 Matériaux thermoélectriques et facteurs de mérite	21
1.4 Thermoélectricité dans les liquides	24
1.4.1 Les liquides comme alternatives aux semiconducteurs	24
1.4.2 Mécanismes thermoélectriques dans les liquides	25
1.4.3 Cellule thermoélectrique	28
1.4.4 Liquides thermoélectriques	31
1.5 Conclusion	35
2 Fondements théoriques	37
2.1 Flux	38
2.1.1 Système	38
2.1.2 Relations de réciprocité d'Onsager-Casimir	38
2.1.3 Flux de chaleur	39
2.1.4 Flux de particules	40
2.2 Potentiel électrochimique	41
2.2.1 Composante chimique	41
2.2.2 Composante électrique	44
2.2.3 Dérivée par rapport à la température	44
2.2.4 Dérivée par rapport à la concentration	45
2.2.5 Gradient par rapport au champ électrique	45
2.2.6 Expression finale du flux de particules	45
2.3 Coefficients Seebeck	46
2.3.1 Coefficient Seebeck interne	47
2.3.2 Coefficient Seebeck thermogalvanique	51

2.4	Conclusion sur l'expression du coefficient Seebeck	54
2.5	Modèle électrique et chimique d'une cellule thermogalvanique	55
2.5.1	Introduction : le générateur thermoélectrique modélisé par un gé- nérateur de Thévenin	55
2.5.2	Conventions de notations utilisées et hypothèses	56
2.5.3	Bilan de matière	57
2.5.4	Concentration aux électrodes, courant de Faraday et potentiels . . .	59
2.5.5	Caractéristique courant-tension	60
2.5.6	Exemple d'application numérique	62
2.5.7	Linéarisation des équations	62
2.5.8	Discussion	63
2.5.9	Limites du modèle	64
3	Entropie standard de réaction	67
3.1	Introduction	67
3.2	Modèle de Born	68
3.2.1	Présentation du modèle	68
3.2.2	De l'entropie de solvation à l'entropie standard de réaction de Born	71
3.2.3	Au delà du modèle de Born pour les ions monoatomiques	71
3.3	Effet du solvant organique	73
3.3.1	Motivations	73
3.3.2	Protocole expérimental	74
3.3.3	Mesure du coefficient Seebeck du couple $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dans les sol- vants organiques	76
3.3.4	Prise en compte semi-empirique de la couche de solvation	77
3.4	Mélanges de liquides ioniques et de solvants	79
3.4.1	Résultats	81
3.4.2	Étude des interactions non-covalentes ion/solvant par spectroscopie Raman	82
3.4.3	Discussion	90
3.5	Puissance	91
4	Effets thermoélectriques dans les ferrofluides	95
4.1	Motivation	95
4.2	Résultats déjà obtenus dans les ferrofluides	96
4.2.1	Ferrofluides à base de DMSO	96
4.2.2	Ferrofluides aqueux	97
4.2.3	Ferrofluide à base de liquide ionique NEA	99
4.3	Ferrofluide à base de liquide ionique EMI-TFSI	99
4.3.1	Présentation des ferrofluides	100
4.3.2	Propriétés thermodiffusives des FF par mesures FRS	101
4.3.3	Mesure de la conductivité des ferrofluides	102
4.3.4	Coefficient Seebeck initial	104
4.3.5	Estimation de la contribution thermodiffusive	105
4.3.6	Origine de la variation du coefficient Seebeck initial	108
4.4	Puissance	109
4.5	Conclusion	111

5	Adsorption de nanoparticules à la surface de platine	113
5.1	Introduction : résultats déjà obtenus par microbalance à quartz pour les ferrofluides aqueux	113
5.2	Réflectivité des rayons X : principe	115
5.3	Matériel et protocole expérimental	116
5.3.1	Cellule de mesure, électrodes et conditions de mesure	116
5.3.2	Liste des mesures	117
5.4	Traitement des données	118
5.4.1	Les données brutes : le détecteur	118
5.5	1ère campagne : Ferrofluides à base aqueuse	125
5.6	Deuxième campagne : Ferrofluides à base de liquide ionique	125
5.6.1	Liquide ionique EMI-TFSI pur	126
5.6.2	Liquide ionique EMI-TFSI + 0,1% de NP	127
5.6.3	Liquide ionique EMI-TFSI + 0,05% de NP	127
5.6.4	Liquide ionique + 0,05% de NP + couple rédox	128
5.6.5	Conclusion	129
5.7	Troisième campagne : contrôle en température	130
5.7.1	Série 1 : EMI-TFSI et maghémite en configuration isotherme	131
5.7.2	Série 2 : EMI-TFSI et maghémite, configuration avec ou sans ΔT	131
5.8	3ème campagne : contrôle en tension	137
5.8.1	Spécificités de la cellule	137
5.8.2	Réflectivité sous vide	138
5.8.3	Comparaison des réflectivités en fonction de la tension	140
5.8.4	Comparaison en fonction des ferrofluides et de la concentration en nanoparticules	141
5.9	Conclusion	144
6	Supercondensateurs à base de liquides ioniques	147
6.1	Méthode de Monte-Carlo	147
6.1.1	Ensemble canonique	147
6.1.2	Chaîne de Markov	148
6.1.3	Principe de microréversibilité	149
6.1.4	Algorithme de Metropolis Hastings	149
6.2	Simulations	150
6.2.1	Principe	150
6.2.2	Caractéristiques géométriques	152
6.2.3	Modélisation des interactions	154
6.3	Déroulement des simulations	158
6.3.1	État initial	158
6.3.2	Probabilité de transition	158
6.3.3	Etat d'équilibre	159
6.3.4	Parallélisation et temps de calcul	160
6.4	Résultats et discussion	161
6.4.1	Distribution des ions dans la cellule	161
6.4.2	Distribution des charges dans les électrodes	165
6.5	Conclusion et perspectives	168

7 Conclusion et perspectives	171
Bibliographie	176
A Annexes	191
A.1 Coefficient Seebeck thermogalvanique	191
A.1.1 Protocole expérimental : déroulement typique d'une mesure de coefficient Seebeck thermogalvanique	191
A.1.2 Résultats détaillés de coefficients Seebeck	192
A.1.3 Échelles de polarité	197
A.1.4 Mesure de la puissance	199
A.2 Ferrofluides à base de liquides ioniques	201
A.2.1 Détermination expérimentale des coefficients Seebeck initial et Seebeck stationnaire apparent	201
A.2.2 Conductivité des ferrofluides en fonction de la température	202
A.3 Méthode de Lekner-Sperb	203
B Liste des acronymes	205

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Je remercie notamment d'avance les deux rapporteurs Jorge García-Cañadas et David Lacroix pour leur lecture de ce manuscrit et leurs retours que je lirai avec grand intérêt.

Durant ces trois années exceptionnelles, je mesure la chance d'avoir pu bénéficié d'un tel encadrement. Je suis infiniment reconnaissant envers Saco, ma directrice de thèse pour m'avoir accompagné dans cette aventure. Sa disponibilité au quotidien, ses encouragements, son réservoir inépuisable de nouvelles pistes à explorer m'ont été très précieux. J'admire l'étendue de ses connaissances qu'elle m'a partagée sur le plan scientifique avec les longues et riches discussions sur le sujet de mes travaux ou la physique plus largement. Elle a aussi su me guider sur le plan humain en m'aidant à prendre contact avec des chercheurs du monde entier. Sa gestion rigoureuse de tous les aspects administratifs et financiers m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions. Je remercie également Marco pour ses conseils techniques sur les conceptions de cellules et Michel pour son accompagnement sur les aspects théoriques et travaux numériques. Je remercie également mon comité de suivi : François, mon parrain de thèse (et bien plus) et Patrick, mon tuteur.

Malgré une seconde moitié de thèse plus compliquée due aux restrictions de déplacement et d'accès aux laboratoires, j'ai eu le privilège de travailler au SPEC dans des conditions idéales et de pouvoir participer à des collaborations fructueuses avec d'autres laboratoires du monde entier.

- Au SPEC, je remercie l'ensemble des collègues avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, en commençant par Kakoli, Blanca, Blandine et Thomas pour leurs travaux au sein du groupe thermoélectricité du SPHYNX, dans le cadre de thèses, post-doc ou stages. Au SPEC, je remercie notamment Bérengère et Cyrille de m'avoir prêté leurs machines de calcul, Vincent, Dominique et Jean-Claude de l'atelier pour avoir fabriqué en temps record les cellules de mesure d'une qualité exceptionnelle, Cécile pour avoir conçu les logiciels de contrôle des équipements de mesure et son aide sur les aspects informatiques ainsi que Roland pour son aide technique.
- Un grand merci à Botao et Y. Shao Horn de m'avoir accueilli pendant un mois à leur laboratoire d'électrochimie au MIT. J'y ai vécu une expérience scientifique et humaine incroyable que je n'oublierai jamais.
- Au laboratoire PHENIX de Sorbonne Université, merci à Jesse d'avoir préparé les ferrofluides, et à Emmanuelle, Véronique et Régine de nous avoir accompagné dans nos recherches sur les propriétés des ferrofluides.
- Au LISE, merci à Yvan, Ozlem et Hubert de nous avoir accompagné dans les

expériences de microbalance.

- Merci à Alessandro, Andrea, Alina et Benjamin pour leur accueil et leur aide pendant les trois semaines intenses et passionnantes de mesure au synchrotron SOLEIL. Merci beaucoup à Jean pour toute son aide et ses conseils précieux pour l'analyse des données.
- Merci enfin à tous les partenaires du projet MAGENTA.

Quel bonheur d'avoir pu travailler trois ans dans un laboratoire aussi dynamique, bienveillant et généreux ! Je remercie l'ensemble de mes collègues de laboratoire, du SPEC et notamment du SPHYNX. J'ai découvert avec curiosité la diversité de leurs travaux passionnants. Cela a également été un plaisir au quotidien de partager des discussions scientifiques et extra-scientifiques dans les bureaux, salles de manip', à table ou pendant les moments de convivialité. Merci à Daniel et François de m'avoir accueilli au SPEC. Merci à Adam et Valentina avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau. Merci à Hugues et Damien de m'avoir embarqué dans leurs folles aventures cyclistes.

Je remercie mes anciens professeurs de l'École polytechnique et des Mines de Paris, et notamment Pere Roca, Antonio Martí et Noël Camarcat. Dans le cadre de cours, travaux pratiques ou stages, ils m'ont guidé avec bienveillance dans mon parcours d'étudiant et m'ont transmis le goût la recherche académique.

Merci beaucoup à tous mes amis, et notamment toute l'équipe du BJR, pour leur présence au quotidien par écrans interposés, leur soutien et leur bonne humeur, surtout pendant les longues semaines de confinement et distanciation sociale.

Un immense merci à ma famille pour leur amour et leur soutien toutes ces années. Merci notamment à ma mère et mon père pour m'avoir transmis la curiosité du monde qui nous entoure.

Enfin, je renouvelle mes remerciements à toutes les personnes déjà mentionnées qui ont également participé à la relecture des différents chapitres de ce manuscrit.

Résumé

Pouvoir récupérer la chaleur perdue et la transformer en énergie exploitable est devenu un enjeu primordial pour relever le défi énergétique. Les matériaux thermoélectriques basés sur des semiconducteurs solides ont été particulièrement étudiés pour convertir la chaleur fatale en électricité. Cependant, leurs faibles densités de puissance, leurs coûts importants, et la présence de matériaux toxiques limitent leur développement à l'échelle industrielle. Des dispositifs alternatifs basés sur des cellules thermoélectrochimiques liquides ont récemment montré des résultats prometteurs, du fait de l'abondance de leurs matériaux et de leur faible empreinte écologique.

Ce travail présente trois types de cellules thermoélectrochimiques étudiées pendant ma thèse au laboratoire SPEC, CEA. Tout d'abord, nous examinons expérimentalement le comportement de couples rédox dissous en solution (solvants organiques, liquides ioniques et leurs mélanges) soumis à un gradient de température. Du fait de la dépendance du potentiel rédox avec la température, deux électrodes à des températures différentes induisent une tension proportionnelle au coefficient thermoélectrique (ou Seebeck) de l'électrolyte. La couche de solvatation qui entoure les molécules du couple rédox joue un rôle clé dans le coefficient Seebeck d'ions métalliques comme le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ (variant de 1mV/K jusqu'à 3mV/K selon le solvant). Quand une charge résistive externe est connectée aux deux électrodes, nous étudions le courant ainsi induit.

Le deuxième système étudié est constitué de suspensions colloïdales telles que des ferrofluides. La présence de nanoparticules fait varier le coefficient Seebeck de la solution du fait de leur importante entropie de transfert d'Eastman grâce à la thermodiffusion (ou effet Soret). Nous étudions les propriétés thermoélectriques de nouveaux ferrofluides synthétisés dans un liquide ionique. En fonction de la couche de surface des nanoparticules, le coefficient Seebeck et la puissance de telles cellules thermoélectriques peuvent augmenter ou diminuer. De plus, des observations expérimentales suggèrent l'apparition d'une adsorption de nanoparticules à la surface d'électrode qui affecte également les propriétés thermoélectriques de ces solutions. Cet effet est étudié expérimentalement par réflectivité des rayons X.

Enfin, dans les liquides ioniques, en l'absence de couple rédox, l'application d'une tension entre deux électrodes induit une double couche électrique et forme ainsi un supercondensateur. Nous étudions de tels dispositifs en comparant des résultats expérimentaux et une simulation de Monte-Carlo.

Abstract

In the context of energy efficiency, waste heat harvesting has become a formidable challenge. Thermoelectric materials based on solid-state semiconductors have been actively researched for converting low grade thermal energy to electricity. Yet, low power densities, high costs and the presence of toxic materials are hindering their development at the industrial scale. Alternative devices based on liquid thermoelectrochemical cells have recently shown interesting prospects owing to their raw material abundance and low ecological footprint.

This work presents three types of thermoelectrochemical cells investigated during my PhD research project at SPEC, CEA. First, we study experimentally the behaviour of redox couples dissolved in solvents (such as organic solvents, ionic liquids and their mixtures) and exposed to a thermal gradient. Because of the redox potential dependence with the temperature, two electrodes at different temperatures induce a voltage proportional to the thermoelectric (or Seebeck) coefficient of the electrolyte. The solvation shell surrounding the redox couple molecules plays an important role in the Seebeck coefficient of transition metal ions such as $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ (varying from 1mV/K to 3mV/K). When an external load is connected to the two sides of a thermoelectric cell, we investigate the current thus induced.

The second system considered is colloidal suspensions such as ferrofluids, where the Seebeck coefficient of the solution is known to depend on the presence of nanoparticles due to their high Eastman entropy of transfer through the thermoelectro-diffusion effect (modified Soret effect). We studied the thermoelectric properties of newly developed ionic-liquid based ferrofluids. Depending on the surface conditioning of the particles, both Seebeck coefficient and the power-output of thermoelectrical cells can be tuned to either increase or decrease. Furthermore, the experimental observations suggest a concentration-dependent nanoparticle adsorption at the electrodes surface that also affect the thermoelectric properties of these solutions. Such effect is explored experimentally using x-ray reflectivity.

Lastly, in ionic liquids, in the absence of redox couples, a voltage induces ionic double-layers and form thermally chargeable supercapacitors. We studied such devices by comparing experimental results with a Monte-Carlo simulation.

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte

Les derniers rapports du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) sont alarmants. Les quatre dernières décennies ont été successivement les plus chaudes enregistrées depuis 1850. Le cinquième rapport d'évaluation « Changement climatique 2014 » établit clairement l'origine anthropique de cette augmentation des températures. Le rapport spécial « Réchauffement planétaire de 1,5°C » précise que ces activités humaines ont déjà entraîné un réchauffement entre 0,8 et 1,2°C par rapport à l'époque préindustrielle. Les scénarios de référence (si rien n'est fait pour limiter les émissions de gaz à effets de serre) conduisent à une trajectoire d'une augmentation de plus de 4°C à l'horizon 2100. Selon les projections, les impacts du changement climatique sont multiples : la santé, la sécurité alimentaire, l'approvisionnement en eau, la sécurité des personnes, la croissance économique,... Ainsi, 195 pays signent en 2015 l'Accord de Paris sur le climat dans lequel les signataires s'engagent en particulier à « poursuivre l'action menée pour limiter l'élévation des températures à 1,5°C ». Dans son rapport spécial, le GIEC présente différentes stratégies d'atténuation du changement climatique pour concrétiser une telle trajectoire. Tous ces scénarios passent par une réduction massive des émissions de gaz à effet de serre, notamment dans les grands secteurs tels que les transports, le bâtiment, l'industrie, la production d'électricité ou l'agriculture.

Ce manuscrit présente un travail qui s'inscrit dans ce contexte avec un objectif double de long terme : l'amélioration de l'efficacité énergétique des systèmes par la récupération de chaleur fatale d'une part, et la récupération de l'énergie diffuse d'autre part, grâce à la thermoélectricité dans les liquides. Ces deux pistes participent chacune, à leur échelle, au défi de l'atténuation du réchauffement climatique. Pour l'heure, il s'agit d'abord de mieux comprendre le couplage entre les propriétés thermiques et électriques dans les liquides, et notamment dans certains solvants, liquides ioniques et ferrofluides particulièrement encourageants. C'est l'enjeu de ce manuscrit.

Ce chapitre présente dans un premier temps les enjeux de moyen et long termes associés à la récupération de la chaleur fatale et de la chaleur diffuse. Il décrit ensuite le principe de la thermoélectricité et ses applications, depuis sa découverte par Seebeck jusqu'à son utilisation aujourd'hui avec des matériaux solides. Nous introduirons ensuite

les différents mécanismes thermoélectriques à l'oeuvre dans les liquides, des matériaux thermoélectriques moins développés mais prometteurs par certains aspects.

1.1.1 Chaleur fatale

Disponibilité

La *chaleur fatale* (ou *chaleur de récupération*) est la chaleur produite par une machine, ou par tout autre procédé consommant de l'énergie, qui n'en constitue pas la finalité première. À de multiples échelles, les machines produisent en effet de la chaleur en plus du travail utile. À la plus grande échelle, la chaleur fatale représente la part de l'énergie primaire (provenant du pétrole, du gaz, du charbon, du nucléaire, du vent, du solaire,...) qui est rejetée dans l'atmosphère sous forme de chaleur plutôt que sous forme d'énergie utile. D'après le dernier World Energy Flow Chart du Lawrence Livermore National Laboratory, cette part de l'énergie, issue des pertes de conversion et rejetée, représentait en 2011 58% de l'énergie primaire.

Les centrales thermiques ou nucléaires transforment une partie de la chaleur produite par combustion fossile ou fission nucléaire en électricité par un cycle thermodynamique. Par conséquence des premier et deuxième principes de la thermodynamique, l'efficacité (ou rendement énergétique) de ce cycle est limitée par le facteur de Carnot :

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad (1.1)$$

avec T_F et T_C respectivement les températures des sources froides et source chaude du cycle thermodynamique. Pour des centrales thermiques, ce facteur de Carnot est de l'ordre de 33% à 50% de la chaleur produite qui peut effectivement être transformée en électricité, l'énergie utile. Le reste de l'énergie est rejetée sous forme de chaleur fatale (dont le nom prend alors son sens en raison de son caractère inéluctable). Il s'agit par exemple de la vapeur d'eau qui s'échappe des tours de refroidissement, sans être valorisée.

Les équipements industriels sont également des sources majeures de chaleur fatale. D'après l'ADEME, la chaleur fatale représentait en France en 2017 110TWh, soit 36% de l'énergie provenant de combustibles dans les différents secteurs présentés figure 1.1 [133].

Ces rejets de chaleur se trouvent sous la forme de fumées de four, de chaudières, de fluides de refroidissement de compresseurs ou de systèmes frigorifiques.

La chaleur fatale se trouve également dans les équipements électroniques (téléphones, ordinateurs,...) ou les serveurs de données.

Dans tous ces exemples, la valorisation de la chaleur fatale relève d'une logique d'économie circulaire, où tout produit d'un processus peut devenir une ressource. Selon le service industrie de l'ADEME, 10% de la chaleur fatale industrielle (12TWh/an) serait facilement valorisable. Aujourd'hui, seul 0,4% est pourtant exploitée. La valorisation de la chaleur fatale peut s'effectuer sous plusieurs formes [122],[136] :

1. L'alimentation en chaleur des industriels eux-mêmes. La chaleur issue des activités industrielles, ou de centres de données, est réinjectée en interne pour le chauffage des bureaux. La chaleur fatale (issue notamment des centres de données ou

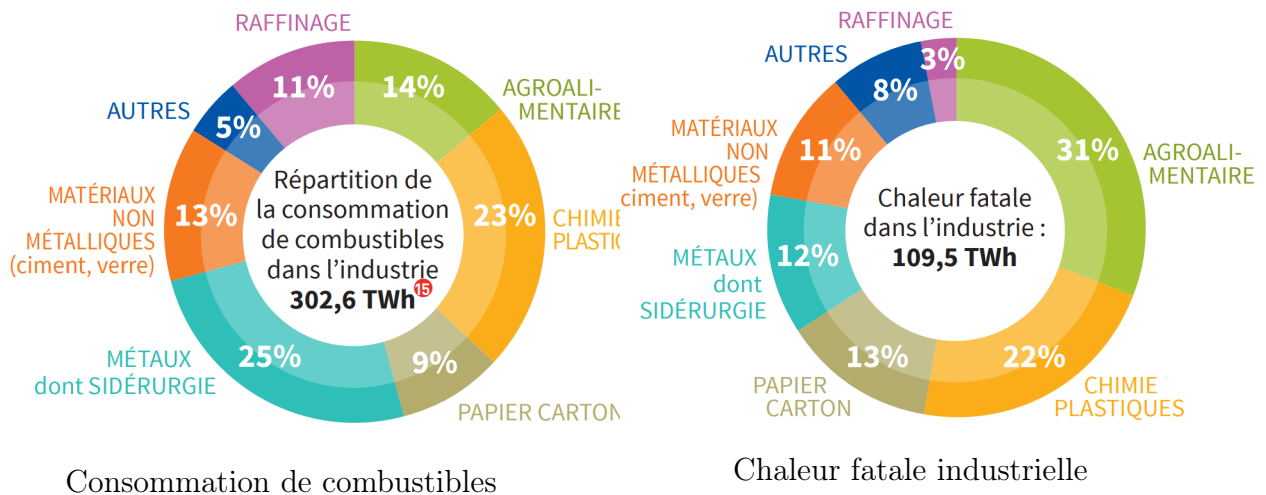


FIGURE 1.1 – Comparaison par secteurs industriels de la consommation d'énergie et de la part rejetée (reproduit de l'ADEME, [133])

d'incinérateurs de déchets) peut aussi alimenter des réseaux de chaleur urbains. En dehors de ces deux applications, la chaleur fatale est peu valorisable sous cette forme. Il faut alors développer des techniques capables de transformer cette chaleur en énergie utile, telle que mécanique ou électrique.

2. En aval du processus induisant de la chaleur fatale, les machines à cycle organique de Rankine (ORC en anglais) utilisent le cycle thermodynamique de Rankine ([107]) qui transforme une partie de l'énergie thermique en électricité. Le cycle de Rankine consiste à chauffer puis vaporiser un fluide de travail par la source de chaleur. La vapeur est ensuite détendue par une pompe qui génère l'énergie mécanique, ensuite transformée en énergie électrique par un alternateur. La vapeur détendue est ensuite condensée pour fermer le cycle thermodynamique.

Le cycle de Rankine est utilisé dans les centrales thermiques traditionnelles à vapeur d'eau, à source chaude à haute température. Les machines ORC sont des modules décentralisés qui adaptent cette technologie avec un fluide organique utilisé comme fluide de travail. Les fluides organiques sont adaptés pour des températures de source chaude plus faibles. Le fluide utilisé est choisi en fonction de la gamme de température de travail : des liquides réfrigérants comme les hydrofluorocarbures pour les températures de source chaude inférieure à 200°C aux siloxanes pour les températures allant jusqu'à 300°C. L'écart entre la source chaude et source froide est plus faible que pour une centrale thermique traditionnelle, donc le rendement de Carnot limite encore davantage le rendement théorique de conversion de l'énergie thermique en énergie électrique par ce cycle thermodynamique. Les machines ORC ont un rendement typique de 40% de celui du rendement de Carnot, soit un rendement de 10 à 20% de conversion de chaleur en électricité. Les modules ORC sont donc en théorie beaucoup moins performants pour récupérer la chaleur fatale que les systèmes de réinjection de la chaleur dans des réseaux. Cependant, l'électricité est une énergie « de meilleure qualité » que la chaleur. Elle peut-être transformable en lumière, énergie mécanique,... et plus facilement transportable (à faible coût et faibles pertes). La génération sous forme alternative de l'électricité la rend relativement facile à insérer dans un réseau électrique. Les machines ORC ne sont cependant pas adaptées pour des faibles

différences de température, et pour des systèmes mobiles tels que les voitures.

La thermoélectricité s'inscrit dans cet aspect de la récupération de chaleur fatale. Les matériaux thermoélectriques sont capables de convertir l'énergie thermique en électricité. Ils produisent un courant et une tension continue à partir d'un flux de chaleur entre une source chaude et une source froide. Relativement peu efficaces par rapport aux ORC et plus coûteux, cette technologie n'est pas pertinente dans la plupart des stratégies de valorisation de l'énergie fatale. La thermoélectricité bénéficie cependant d'avantages par rapport aux autres stratégies dans certains cas. Elle n'a pas de pièces mobiles contrairement aux ORC ce qui la rend fiable à long terme. Plus discrets et faciles à insérer dans les équipements, les matériaux électriques sont plus adaptés pour des systèmes mobiles, isolés du réseau électrique. Ainsi, les sondes et satellites peuvent être alimentés grâce à cette technique. Les grandes entreprises automobiles déploient également des programmes de recherche et développement autour de la thermoélectricité pour valoriser la chaleur des gaz d'échappement tels que Nissan [67], BMW [101], General Motors [169] ou encore Fiat et Chrysler [105]. Le principe de la thermoélectricité et les matériaux seront développés plus largement section 1.3.

La valorisation de chaleur fatale sous forme de chaleur a des applications limitées. Lorsque la source chaude est de température moyenne (entre 150 et 300°C), les machines ORC sont adaptées pour la récupération de la chaleur fatale par la transformation de cette chaleur en électricité. Les stratégies de valorisations dépendent donc de la température de la source de chaleur fatale et des applications disponibles. Une stratégie dite de cogénération consiste à combiner les deux axes complémentaires de valorisation de chaleur fatale, en installant des modules ORC pour les fluides de sortie du processus industriel de plus haute température (de l'ordre de 300°C par exemple) et la réinjection de l'énergie thermique dans les réseaux de chaleur pour les fluides de température plus faibles.

1.1.2 Chaleur diffuse

La chaleur diffuse est l'appellation donnée à l'énergie directement présente dans la nature. Tandis que la chaleur fatale provient des activités humaines et met en jeu des différences de températures de l'ordre de 100 à 500K, la chaleur diffuse ne concerne que des faibles différences de température de l'ordre de quelques dizaines de Kelvins. Il peut s'agir par exemple de l'énergie provenant des rayons solaires qui chauffe la surface d'un matériau. On peut observer par exemple ces faibles différences de température entre la surface d'une étendue d'eau chauffée par le soleil et l'eau plus froide de profondeur. Il peut également s'agir de l'énergie issue de systèmes biologiques, qui génère des différences de température comme celle entre la peau du corps humain (environ 35°C) et l'air extérieur. Au repos, le corps humain libère une puissance d'environ 100W sous la forme de chaleur. Dans ces cas là, la thermoélectricité est la seule technique permettant de convertir une partie des flux de chaleur entre le côté chaud et le côté froid en électricité. Les faibles puissances mises en jeu peuvent néanmoins suffire pour trouver leurs applications spécifiques. Les montres Seiko-Thermic & Citizen-Eco-Drive Thermo utilisent la différence de température entre le poignet et l'air extérieur pour fonctionner. Des applications médicales peuvent également utiliser la thermoélectricité basée sur la chaleur du corps humain [94],[91].

1.2 Effet thermoélectrique

La thermoélectricité d'un matériau est le couplage hors-équilibre entre ses propriétés électriques et thermiques. Trois effets, connus depuis près de 200 ans, mêlent flux de chaleur et courant électrique au sein d'un matériau. Lorsqu'on applique une différence de température entre les deux extrémités d'un matériau, une tension se crée entre son côté chaud et son côté froid. C'est l'effet Seebeck. Lorsque ces deux extrémités sont reliées par un fil conducteur d'un matériau différent, un courant peut circuler. À l'inverse, lorsqu'un courant circule dans un matériau, il génère un flux de chaleur dans la même direction que la circulation du courant. C'est l'effet Peltier. Enfin, si un courant circule dans un matériau soumis à un gradient de température, un couplage s'opère entre les effets Seebeck et Peltier, mis en évidence par Thompson. Nous présentons dans cette section les origines historiques et le principe physique de ces effets.

1.2.1 Effet Seebeck

Les premiers indices de l'effet thermoélectriques sont observés par Aepinius en 1762 puis Galvani et Volta entre 1786 et 1794 [121]. Ces derniers remarquent qu'un muscle de grenouille se contracte brusquement lorsqu'il est placé entre deux fils de métaux différents dont on a préalablement chauffé l'un des deux côtés [1]. Les deux physiciens n'apportent pas d'explications à leurs observations, qu'ils attribuent d'abord à un phénomène lié au tissu du muscle, qui réagit différemment aux deux métaux.

En 1812, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck remarque que l'aiguille d'une boussole est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs différents connectés dont les jonctions sont portées à des températures différentes. Il effectue notamment cette expérience avec deux arcs de cuivre et de bismuth soudé en formant un cercle : Seebeck

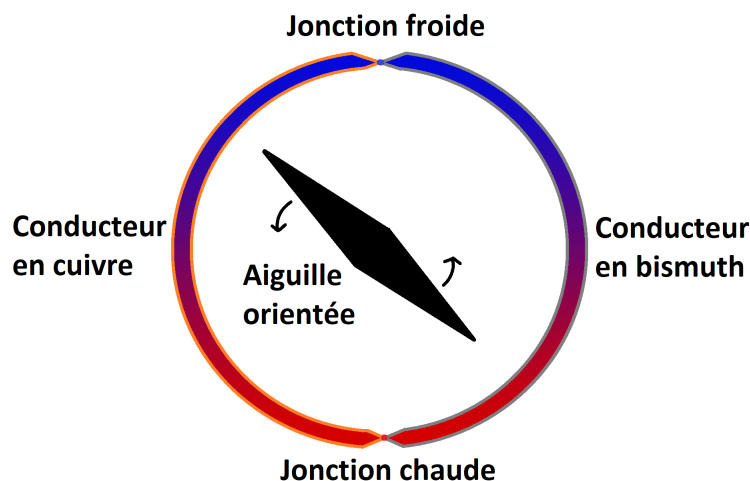


FIGURE 1.2 – Schéma de l'expérience de Seebeck : observation de la déviation d'une boussole due au magnétisme induit par le courant généré par l'effet Seebeck

n'observe donc pas directement le courant et la tensions induites par la différence de température, mais plutôt le champ magnétique induit par ce courant. C'est d'ailleurs pour

cela qu'il qualifera en 1821 l'effet qu'il observe de *thermomagnétisme*[3]. C'est le physicien Danois Ørsted, qui, deux ans plus tard, apportera une explication. Il qualifie ce circuit formé de cuivre et de bismuth dont les jonctions sont portées à des températures différentes de *circuit thermoélectrique ou thermélectrique*. C'est cette appellation qui subsistera, à la place du premier terme proposé par Seebeck. Il déclare alors « on peut ranger les corps en série, d'après leur action thermoélectrique » [2]. Cette action est caractérisée par le coefficient Seebeck Se ou α .

Dans un métal, on peut intuitivement comprendre l'origine de l'effet Seebeck en considérant un gaz d'électrons circulant librement parmi un réseau d'ions métalliques que l'on suppose fixe. L'agitation thermique des électrons dépend de leur température. Ainsi, si l'on applique un gradient de température au sein de ce métal, les électrons du côté chaud, se déplaçant rapidement du fait de leur plus grande agitation thermique, ont tendance à se déplacer vers le côté froid, où il s'y déplacent plus lentement. Ce flux de charges électriques du côté chaud vers le côté froid induit un champ électrique entre les deux côtés du matériau. Pour une différence de température restant relativement faible, il y a proportionnalité entre le gradient de température et le champ électrique induit.

On définit le coefficient Seebeck (ou coefficient thermoélectrique), par l'opposé de ce rapport de proportionnalité

$$\Delta V = -Se \cdot \Delta T \quad (1.2)$$

Le coefficient Seebeck peut dépendre de la température, on peut donc le définir plus rigoureusement :

$$Se = -\frac{\partial V}{\partial T} \quad (1.3)$$

Dans ce cas, la tension induite par une différence de température s'écrit

$$V_2 - V_1 = -\int_{T_1}^{T_2} Se(T)dT \quad (1.4)$$

avec T_i et V_i respectivement les potentiels et températures aux côtés 1 et 2 du matériau. Le signe du coefficient Seebeck dépend des porteurs de charge dans le matériau. Un matériau à porteurs de charges majoritairement négatives (électrons) a un coefficient Seebeck positif. Au contraire, un matériau à porteurs de charges positives a un coefficient Seebeck négatif. Pour reprendre la terminologie des semiconducteurs dopés en excédents de charges positives ou négatives, on parle de matériaux thermoélectriques respectivement de type n ou de type p selon si les porteurs sont majoritairement à charges négatives ou positives.

1.2.2 Effet Peltier

L'effet Peltier est observé en 1834 par le physicien français Jean Charles Peltier. Il étudie les effets calorifiques que produisent des courants électriques d'intensité faible sur des conducteurs de natures différentes et leurs jonctions. Pour la plupart des conducteurs, c'est la résistance électrique qui domine et qui amène à une élévation de température uniforme le long des fils de conducteurs par effet Joule, avec une élévation plus importante au niveau des jonctions et des soudures. En revanche, pour certaines jonctions telles que le bismuth ou l'antimoine avec le cuivre, il obtient « un résultat inattendu de refroidissement par un courant électrique »[4].

L'effet Peltier est l'effet inverse de l'effet Seebeck. Peltier a mis en évidence le fait qu'un courant traversant un conducteur entraîne avec lui un transport de chaleur. On caractérise ce rapport entre flux thermique et courant par le coefficient Peltier Π , qui s'exprime en volts :

$$\Pi = \frac{P}{I} \quad (1.5)$$

avec P la puissance thermique (en Watts), et I le courant (en Ampère). Une élévation ou diminution de température sont alors observées au niveau des jonctions entre deux conducteurs de nature différente et de coefficient Peltier différents. Si l'on suppose que deux matériaux A et B sont joints, et qu'un courant I circule du matériau A vers le matériau B, le bilan de puissance thermique à la jonction $P = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I$ sera positif si $\Pi_A > \Pi_B$ et on observe alors un échauffement. A l'inverse, P est négatif si $\Pi_A < \Pi_B$ et on observe un refroidissement. Ce phénomène Peltier est principalement utilisé pour refroidir sous la forme de modules Peltier ou TEC (pour Thermoelectric cooler). Le refroidissement thermoélectrique est efficace pour des applications nécessitant une faible puissance de refroidissement (3 à 6W/cm²) et fonctionnant à une température proche de la température ambiante (jusqu'à 20°C d'écart). Les modules Peltier sont également des dispositifs très intéressants pour un contrôle de température de précision, puisqu'ils peuvent à la fois chauffer ou refroidir, selon le sens du courant.

1.2.3 Effet Thompson et relations de Thompson

En 1851, William Thompson (plus connu plus tard sous le nom de Lord Kelvin), propose un cadre théorique qui englobe les deux effets Seebeck et Peltier présentés respectivement aux paragraphes 1.2.1 et 1.2.2. Ce cadre prédit alors un troisième effet, observé quelques années plus tard, et qui prendra son nom. Pour certains matériaux, le coefficient Seebeck dépend de la température. Dans ce cas, si un matériau est soumis à un gradient de température et qu'un courant le traverse, le transport de chaleur n'est pas uniforme et donne lieu localement à une absorption ou une libération additionnelle de chaleur qui s'écrit :

$$\dot{Q}_{Th} = -K \vec{j} \cdot \vec{\nabla} T \quad (1.6)$$

Avec \dot{Q}_{Th} la puissance thermique libérée par effet Thompson, K le coefficient Thompson, \vec{j} la densité locale de courant et $\vec{\nabla} T$ le gradient de température.

Le cadre proposé par Thompson permet de relier ces trois effets et leurs trois coefficients caractéristiques à partir du seul coefficient Seebeck pour avoir une description unique et cohérente de la thermoélectricité avec les deux relations suivantes [126] :

$$\begin{cases} K &= T \cdot \frac{dS_e}{dT} \\ \Pi &= S_e \cdot T \end{cases} \quad (1.7)$$

Si l'effet Thompson n'a pu être observé que quelques années après avoir été prédit par ce cadre, c'est que ce troisième effet est dans la majorité des cas négligeable devant l'effet Joule qui varie avec le carré de la densité locale de courant j :

$$\dot{Q}_{joule} = \rho \cdot j^2 \quad (1.8)$$

Avec \dot{Q}_{joule} la puissance thermique dissipée par effet joule et ρ la résistivité du matériau.

1.3 Matériaux thermoélectriques

1.3.1 Rendement maximal théorique d'un matériau thermoélectrique

Nos travaux se concentrent sur la capacité des matériaux thermoélectriques à transformer une énergie thermique en énergie électrique, par effet Seebeck. Un système thermoélectrique agit donc dans ce cas comme une machine thermique motrice ditherme. L'efficacité e d'un tel système thermodynamique se calcule alors comme le rapport entre l'énergie électrique récupérée et l'énergie thermique libérée par la source chaude.

$$e = \frac{\text{énergie électrique récupérée}}{\text{énergie thermique libérée par la source chaude}} \quad (1.9)$$

On sait déjà que toute machine thermique motrice est limitée par l'efficacité énergétique de Carnot e_{Carnot}

$$e < e_{Carnot} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (1.10)$$

Avec T_c et T_f les températures respectivement des sources chaudes et froides.

On peut définir le rendement effectif énergétique d'une machine comme le rapport entre l'efficacité énergétique réelle e et l'efficacité du cycle de Carnot.

$$\eta = \frac{e}{e_{Carnot}} \quad (1.11)$$

En 1909 et 1911, le physicien Altenkirch calcule l'efficacité d'un matériau thermoélectrique [10]. Il montre qu'un bon matériau thermoélectrique doit avoir un grand coefficient Seebeck, une bonne conductivité électrique, mais en revanche une conductivité thermique faible. Cela se comprend intuitivement ainsi : le coefficient Seebeck important $|Se| = |\Delta V / \Delta T|$ permet de générer une tension importante à partir du gradient de température. La conductivité électrique importante permet de générer le courant entre la source chaude et la source froide tout en limitant les pertes par effet Joule. La faible conductivité thermique permet de maintenir un gradient de température élevé en limitant le flux de chaleur (terme au dénominateur de l'efficacité e).

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique s'écrit :

$$\eta_{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_M} - 1}{\sqrt{1 + ZT_M} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (1.12)$$

$$Z = \frac{(Se)^2 \sigma}{\kappa} \quad (1.13)$$

avec $T_M = (T_c + T_f)/2$ la température moyenne au sein du matériau, Se le coefficient Seebeck, σ la conductivité électrique et κ la conductivité thermique.

Cette efficacité s'écrit donc comme le produit de l'efficacité de Carnot et un terme qui fait intervenir le paramètre sans dimensions $ZT_M = \frac{(Se)^2 \sigma}{\kappa} \cdot T_M$ que l'on appelle facteur de mérite. Ce second terme s'apparente au rendement effectif énergétique. Le facteur de mérite permet de regrouper de façon concise toutes les propriétés physiques pertinentes pour sélectionner les matériaux thermoélectriques de meilleur rendement sous un même

terme adimensionnel. Plus le facteur de mérite ZT_M est important, plus le rendement est important. Quand ZT_M augmente, le rendement tend vers 1 et l'efficacité tend alors à se rapprocher de l'efficacité de Carnot.

1.3.2 Matériaux thermoélectriques et facteurs de mérite

Ordres de grandeurs

Nous avons vu à la partie précédente que le rendement maximal théorique d'un matériau thermoélectrique se résume à la valeur de son facteur de mérite ZT_M , et donc ses conductivité thermique, électrique et coefficient Seebeck.

En règle générale, la conductivité thermique et la conductivité électrique vont de pair. Les meilleurs matériaux électriques conducteurs (métaux) sont également d'excellents conducteurs thermiques. Inversement, les isolants thermiques sont généralement des isolants électriques. Dans les métaux, conductivité thermique, électrique et température sont d'ailleurs reliés par la loi de Wiedemann et Franz, établie en 1853 [5] :

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \quad (1.14)$$

Le rapport L ne dépend ni de la température ni du métal et vaut :

$$L = 2,44 \cdot 10^{-8} W \cdot \Omega \cdot K^{-2} \quad (1.15)$$

Cette loi donne directement une limite physique aux performances des métaux en temps que matériaux thermoélectriques.

De manière générale, la recherche des matériaux thermoélectriques les plus performants s'apparente donc à la recherche d'un compromis entre conductivités électriques et thermiques, en recherchant également les matériaux aux coefficients Seebeck importants. Au milieu du XX^{ème} siècle, le physicien soviétique Abram Ioffe promeut l'utilisation des semiconducteurs pour des applications en thermoélectricité.

Le tableau 1.1 compare les ordres de grandeurs des conductivités thermiques, électriques et coefficient Seebeck de différents matériaux.

Type de matériau	Exemple	$\sigma(\Omega^{-1}m^{-1})$	$\kappa(W/m/K)$	$Se(V/K)$
Isolant	Eau pure	10^{-6}	0,6	-
Semiconducteur	Silicium pur	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^{-4}$ [31]
Semiconducteur	Silicium dopé	$10^3 - 10^5$	10^3	$4 \cdot 10^{-4}$ [109]
Metal	Bismuth	$8 \cdot 10^5$	8	10^{-4} [26]
Metal	Cuivre	$6 \cdot 10^7$	401	$5 \cdot 10^{-6}$ [66]

TABLE 1.1 – Comparaison des ordres de grandeur des propriétés thermiques et électriques de matériaux

Depuis la seconde partie du XX^{ème} siècle, le compromis recherché entre bonne conductivité électrique et conductivité thermique pas trop élevée s'est concentré autour des semiconducteurs fortement dopés.

Matériaux thermoélectriques utilisés dans les dispositifs actuels

Les trois propriétés clés pour caractériser la performance d'un matériau thermoélectrique (σ , κ et Se) dépendent toutes de la température. Ainsi, on privilégie différents matériaux en fonction de la gamme de température et du domaine d'application.

Gamme de température (K)	Matériau	facteur de mérite ZT	Exemple d'application
150 - 200	Alliages bismuth-antimoine $Bi_{1-x}Sb_x$	0,6	Réfrigération thermoélectrique
250-500	Tellurure de Bismuth Bi_2Te_3	1	Réfrigération thermoélectrique
550-750	Tellurure de Plomb PbTe	1	Génération d'électricité
>800	Silicium Germanium	1	Génération d'électricité (spatial)

TABLE 1.2 – Matériaux thermoélectriques utilisés dans les dispositifs actuels à différentes gammes de températures

Etat de l'art des matériaux à fort facteur de mérite ZT et pistes de recherche

Les principaux dispositifs thermoélectriques actuels ont un facteur de mérite de l'ordre de 1. Cela correspond à un rendement énergétique effectif de seulement 20% par rapport au rendement de Carnot, soit une efficacité ne dépassant pas les 10%[93]. Pouvoir obtenir un matériau thermoélectrique avec un facteur de mérite de l'ordre de 4 permettrait d'avoir un rendement maximal théorique de l'ordre de 30%, le rendant compétitif pour des applications de réfrigération à grande échelle (par rapport aux réfrigérateurs à compression), et beaucoup plus efficace à la récupération de chaleur fatale. De récents progrès de recherche ont permis de considérablement augmenter les performances des meilleurs matériaux.

La dernière review sur les matériaux à facteur de mérite important de Wei et al. [161] mentionne 7 catégories de matériaux basés sur des semiconducteurs avec d'excellentes propriétés thermoélectriques, et les principales directions de recherche associées pour améliorer leurs performances.

1. **Tellurure de Bismuth** : Les recherches portent sur de nouvelles méthodes de préparation de ce matériau pour de nouvelles géométries (nanostructures notamment). Un fil quantique d'une largeur de 5\AA de tellurure de Bismuth peut en théorie atteindre un ZT de 14 [59]. Expérimentalement, le facteur de mérite mesuré atteint 2,5.
2. **Sélénure d'étain SnSe et structures équivalentes** : Une combinaison de nanostructures et de dopage au bismuth, au silicium ou au brome a permis d'observer des facteurs de mérite atteignant 2,8 pour un dopage de type N par le groupe de Zhao [141] ou 2,6 pour le type P par le groupe de Kanatzidis [117].
3. **Sélénures de cuivre Cu_2Se et structures équivalentes** : Des ZT de 2,6 et 2,4 ont été mesurés pour des matériaux de sélénure de cuivre, dopés à l'aluminium ([118]) ou au graphène [146].

4. **Les composites organiques - inorganiques** : Légers, peu toxiques, et faciles à fabriquer, les matériaux composites organique-inorganiques sont des polymères flexibles dont on cherche à optimiser les propriétés. Malgré leur faible conductivité thermique (autour de $0,1 W.m^{-1}.K^{-1}$), l'état de l'art reste loin des valeurs cibles de facteur de mérite $ZT = 3$.
5. **Les matériaux demi-Heusler** : Les matériaux demi-Heusler sont des alliages à base d'éléments métalliques dans une structure cristalline. Ils ont une conductivité électrique importante. Un facteur de mérite de 2,2 est observé pour le LaPtSb.
6. **Les oxydes** : Les nanostructures d'oxydes comme les matériaux de type pérovskites sont prometteurs pour des applications à haute température.
7. **GeTe et PbTe** : Les matériaux à base de tellure de germanium, tellure de plomb ou tellure de strontium, dopés dans les bonnes proportions avec par exemple du sodium, de l'euprimum ou de l'étain présentent des facteurs de mérite importants sur une large gamme de température. Le groupe de Y. Pei [154] obtient en 2019 un ZT moyen de 1,67 sur la gamme 300K-900K avec un matériau de $Pb_{0,98}Na_{0,02}Te-8\%SrTe$. Le dopage permet d'ajuster des contraintes de réseau (*lattice strain*), qui diminuent la conductivité thermique.

Une review précédente de L. Yang en 2017 [149] synthétise les meilleurs facteurs de mérite obtenus à partir de différents matériaux en fonction des températures de la source chaude, figure 1.3.

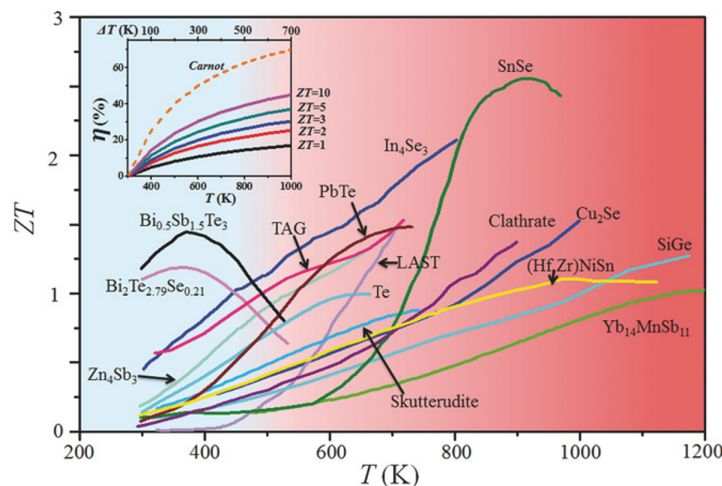


FIGURE 1.3 – Synthèse des meilleurs facteurs de mérite obtenus en 2017. Reproduit de [149]

Les nanostructures offrent de manière générale d'intéressantes perspectives pour la thermoélectricité. Les propriétés thermoélectriques sont ajustées grâce à ces nouvelles structures de réseaux, alliages, et dopage qui permettent notamment de réduire la conductivité thermique de ces matériaux. Certains matériaux, peu coûteux, fins et flexibles, pourraient apporter de nouvelles solutions que ce soit pour la récupération de chaleur fatale avec l'effet Seebeck ou la réfrigération avec l'effet Peltier. Cependant, les facteurs de mérite obtenus expérimentalement restent loin des valeurs théoriques.

1.4 Thermoélectricité dans les liquides

Moins étudiés que les semiconducteurs, les liquides sont également des matériaux thermoélectriques. Nous présentons dans cette partie leurs avantages par rapport aux semiconducteurs. Nous introduisons les deux mécanismes thermoélectriques à l'oeuvre dans les liquides, différents des effets Seebeck, Peltier et Thompson que nous avons présentés à la partie précédente.

1.4.1 Les liquides comme alternatives aux semiconducteurs

Bien qu'ils soient aujourd'hui les matériaux thermoélectriques les plus étudiés et les seuls à avoir trouvé des applications, les inconvénients des semiconducteurs limitent leur utilisation à plus grande échelle :

1. Rareté

Le silicium, élément chimique le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène, est le matériau semi-conducteur le plus utilisé industriellement. Depuis les premiers transistors au milieu du XX^{ème} siècle, les technologies basées sur les propriétés du silicium ont participé à l'essor de l'électronique moderne. Il est aussi le matériau le plus répandu dans les panneaux solaires photovoltaïques. S'il n'y a pas de problèmes d'approvisionnement en silicium, ce n'est en revanche pas le cas de la plupart des autres matériaux semi-conducteurs mentionnés à la partie précédente. Le tellure, par exemple, présent dans le Bi_2Te_3 et le $PbTe$, est un matériau très rare dans la nature (2mg/tonne) sur la croûte terrestre. Sa production est limitée par la production de plomb et de cuivre, dont il est un résidu de traitement. Seulement une partie des raffineries de cuivre permettent la récupération de tellure en temps que sous-produit [97]. La métallurgie des minerais permet par exemple de récupérer en moyenne 65 grammes de Tellure par tonne de cuivre. Sa production mondiale a augmenté, passant de 250t/an en 2010 à près de 500t/an en 2020 [160]. La production pour des applications thermoélectriques représente 30% de la production totale. Les autres matériaux présents dans les dispositifs thermoélectriques tels que le germanium, le bismuth ou l'antimoine sont également des éléments rares.

2. Coût

Du fait de leur rareté, de la limite de production, de l'augmentation de la demande et de la multiplication des usages (électronique, photovoltaïque,...), les matériaux thermoélectriques sont coûteux, et soumis à une forte volatilité. Le prix du tellure s'élevait en 2018 à 80\$/kg, pour 40\$/kg en 2000[160]. Les opérations de traitement des matériaux, de dopage, pour aboutir au produit thermoélectrique final sont également coûteuses. La nanostructuration des matériaux, nécessaire pour améliorer les facteurs de mérite, nécessite des méthodes telles que l'épitaxie par jet moléculaire, ou l'épitaxie en phase gazeuse. Ces méthodes complexes sont utilisées aujourd'hui en salle blanche pour des travaux de recherche mais peu envisageables à des niveaux industriels.

3. Toxicité et coût environnemental

Le tellure, le germanium, l'antimoine et le plomb, sont tous toxiques pour l'homme. En cas d'ingestion, le tellure et ses dérivés sont par exemple nocifs pour le foie et le système nerveux, et provoquent de troubles de la digestion. Ils peuvent également

être nocifs pour l'environnement. Du matériau présent sous forme de gisement au dispositif final, les multiples étapes de traitement, dopage, structuration,... sont énergivores et, la plupart du temps, émettrices de gaz à effets de serre, s'inscrivant à l'encontre de la logique de réduction du gaspillage d'énergie des applications de la thermoélectricité que nous recherchons.

Ces inconvénients limitent aujourd'hui l'utilisation des semi-conducteurs en tant que matériaux thermoélectriques.

Les années 1990 ont vu naître une nouvelle catégorie de matériaux thermoélectriques, très peu étudiés jusqu'alors : les liquides. Les liquides présentent des coefficients Seebeck 1 à 2 ordres de grandeurs plus élevés que les semi-conducteurs (coefficients pouvant atteindre $10mV/K$). Ils bénéficient également d'une conductivité thermique faible, mais contrebalancée par une conductivité électrique également beaucoup plus faible. Les liquides étudiés dans le cadre de nos recherches sont constitués d'éléments abondants (principalement hydrogène, oxygène, azote, carbone, fer,...), bon marché, et peu nocifs pour l'environnement. L'état liquide permettrait à des dispositifs d'épouser de multiples géométries : par exemple les circuits de gaz d'échappement de voiture ou le corps humain. Ainsi, les liquides constituent une alternative prometteuses aux matériaux thermoélectriques solides.

Les deux phénomènes thermoélectriques à l'oeuvre dans les liquides sont connus depuis les travaux respectifs de Nernst en 1889 [8] pour l'effet thermogalvanique et de Ludwig et Soret (1856, 1889) [114]) pour la thermodiffusion. Pourtant, ces mécanismes ne sont pas encore complètement compris, et notamment leurs effets respectifs sur le coefficient Seebeck des liquides et leur capacité à convertir un flux de chaleur en électricité. Les facteurs de mérite et rendements de dispositifs thermoélectriques à base de liquide sont aujourd'hui plus faibles que ceux à base de semi-conducteurs.

1.4.2 Mécanismes thermoélectriques dans les liquides

Les deux phénomènes physiques thermoélectriques à l'oeuvre dans les liquides sont l'effet thermogalvanique et la thermodiffusion comme le présente le schéma 1.4.

Pour simplifier le vocabulaire, dans ce manuscrit, nous appelons coefficient Seebeck Se le rapport entre la tension induite dans un liquide par une différence de température et cette différence de température, et ce même si les mécanismes de couplage entre les propriétés électriques et thermiques des liquides sont différents des effets à l'oeuvre dans les matériaux solides tels que présentés à la partie 1.2. Le terme de coefficient Seebeck appliqué aux liquides thermoélectriques est maintenant largement employé dans la littérature.

$$Se = -\frac{\partial V}{\partial T} \quad (1.16)$$

De la même façon, même s'il ne s'agira pas d'excédents de charges positives ou de charges négatives, on emploiera également les qualificatifs de liquides thermoélectriques de type p ou de type n selon le signe du coefficient Seebeck.

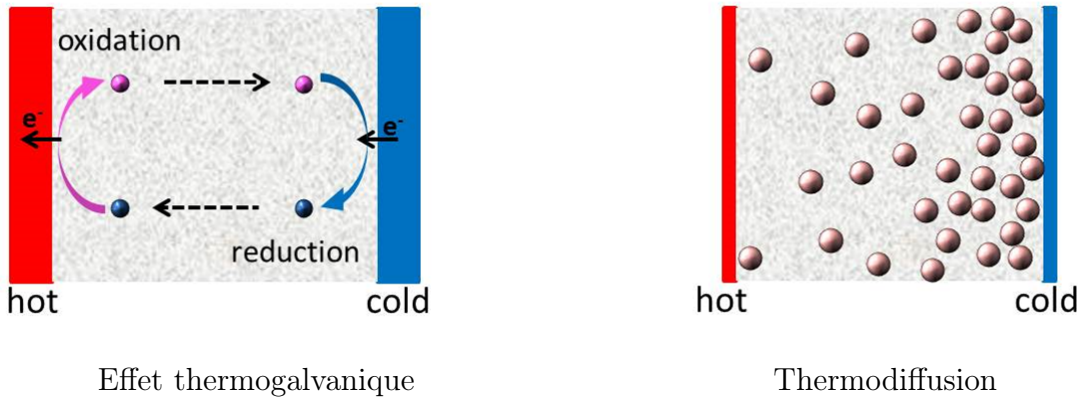
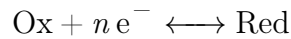


FIGURE 1.4 – Deux mécanismes à l’origine de la thermoélectricité dans les liquides

Effet thermogalvanique

En présence d’un couple oxydant-réducteur avec échange d’électrons à l’interface avec l’électrode, un équilibre électrochimique s’établit. À l’équilibre, le potentiel électrique de l’électrode est fixé par la réaction d’oxydo-réduction selon la loi de Nernst.

On considère la demi-équation chimique :



avec n le nombre d’électrons échangés.

D’après la loi de Nernst, le potentiel V s’écrit :

$$V = V^0(T) + \frac{k_B \cdot T}{n_{e^-} \cdot e} \cdot \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (1.17)$$

Avec $V^0(T)$ le potentiel standard, k_B la constante de Boltzmann, n_{e^-} le nombre d’électrons échangés dans la réaction d’oxydoréduction, e la charge élémentaire et a_i les activités chimiques de l’oxydant et du réducteur. Enfin, la variation du potentiel standard V^0 par rapport à la température s’écrit :

$$\frac{dV^0}{dT} = \frac{\Delta S_{rc}^o}{n_{e^-} \cdot e} \quad (1.18)$$

avec ΔS_{rc}^o l’entropie standard de la réaction et n_{e^-} le nombre d’électrons échangés lors de la réaction.

On introduit en quantité égale oxydant et réducteur et on considère que les espèces oxydantes et réductrices sont suffisamment diluées de telle sorte que les activités chimiques de l’oxydant et du réducteur sont égales. Dans ces conditions, le potentiel de l’électrode V est égal au potentiel standard V^o , le coefficient thermoélectrique $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ relatif à l’effet électrochimique se retrouve alors proportionnel à l’entropie standard de réaction ΔS_{rc}^o . L’entropie standard de réaction et sa relation avec le coefficient Seebeck seront développés plus précisément au chapitre 2.

Thermodiffusion

Cet effet a été étudié et décrit par Carl Ludwig et Charles Soret à la fin du XIX^{ième} siècle [81]. Il est l'analogie de l'effet Seebeck : pour les matériaux solides, un gradient de température induit un déplacement d'électrons ou de trous. Pour les liquides, on observe également ce phénomène pour les espèces chimiques, que l'on appelle thermodiffusion, thermophorèse ou effet Ludwig-Soret. À l'équilibre dit de Soret (lorsque le flux de particule est nul en tout point), on peut alors définir le coefficient de Soret S_T d'une espèce chimique qui s'écrit :

$$\frac{\vec{\nabla} n}{n} = S_T \vec{\nabla} T \quad (1.19)$$

De nombreuses recherches ont été effectuées depuis le début du XX^{ième} siècle sur l'effet Ludwig-Soret notamment par Eastman. Ce dernier introduit une grandeur pour caractériser les interactions entre une particule et le reste de la solution. Il s'agit de \hat{S} , l'entropie de transfert d'Eastman [16]. Les travaux de De Groot [22] ont ensuite montré que le coefficient de Soret est proportionnel à cette entropie de transfert. Pour la plupart des électrolytes composés d'un couple oxydant-réducteur dissous dans un solvant, la thermodiffusion est négligeable devant l'effet thermogalvanique. Le coefficient Seebeck est alors gouverné par l'entropie standard de réaction du couple rédox en solution. Ce n'est pas le cas en revanche pour les liquides complexes et notamment les ferrofluides, où nous verrons que l'ajout de nanoparticules modifie sensiblement le coefficient Seebeck. Un coefficient Soret S_T positif (respectivement négatif) d'une particule indique que la concentration en cette particule augmente (resp. diminue) avec la température. On parle alors dans ce cas d'une particule thermophile (resp. thermophobe).

L'expression analytique du coefficient Seebeck dû aux effets thermogalvaniques et Soret se fera au chapitre 2 à partir des équations de Onsager [20]. Nous verrons alors qu'en fonction du caractère thermophile ou thermophobe ainsi que du signe de la charge des particules, la contribution de la thermodiffusion au coefficient Seebeck peut-être positive ou négative. Cela donne un paramètre supplémentaire pour le contrôle du coefficient Seebeck dans les liquides.

Au delà de ces deux effets

Les résultats expérimentaux obtenus dans les liquides complexes ne suivent pas toujours les prédictions théoriques si seuls les phénomènes thermogalvaniques et thermodiffusion sont à l'oeuvre dans les liquides. L'effet thermogalvanique est un effet surfacique qui a lieu à l'interface entre une électrode et un électrolyte par des réactions d'oxydoréduction. L'effet Soret est à l'inverse un effet volumique, à l'oeuvre dans l'ensemble de l'électrolyte. Nous discuterons dans ce manuscrit l'observation d'un troisième effet, surfacique, d'adsorption de nanoparticules à la surface d'électrodes métalliques. Cette adsorption modifierait l'environnement ionique et ainsi le potentiel électrique des électrodes, et donc le coefficient Seebeck mesuré entre une électrode chaude et une électrode froide.

1.4.3 Cellule thermoélectrique

Principe

Une cellule thermoélectrique est un type de machine thermique, capable de transformer un flux de chaleur en électricité. Dans le cas des liquides, on parle généralement de cellule thermogalvanique, lorsque l'électrolyte est simplement constitué d'un couple oxydant-réducteur dissous dans un solvant. C'est dans ce cas l'effet thermogalvanique qui est à l'origine de la tension et du courant utiles. Nous emploierons plus généralement le terme de *cellule thermoélectrique* ou *thermocell* dans ce manuscrit puisque l'effet thermogalvanique n'est pas l'unique mécanisme à l'origine des tensions et courants électriques mesurables.

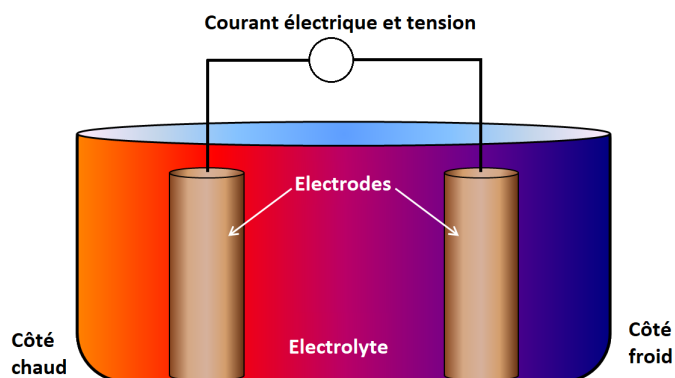


FIGURE 1.5 – Schéma d'une cellule thermogalvanique

Deux électrodes sont plongées dans un électrolyte. Une différence de température entre les deux électrodes induit une différence de potentiel. L'énergie électrique peut-être récupérée à partir du flux de chaleur en connectant une charge électrique entre les deux électrodes. Selon le signe du coefficient Seebeck, les électrodes chaudes et froides deviennent chacune anode ou cathode et sont le lieu respectivement d'une oxydation ou réduction. Les oxydants et réducteurs ont respectivement tendance à se déplacer de l'anode à la cathode et de la cathode à l'anode.

Cellule thermoélectrique de mesure et dispositif expérimental standard

Dans le cadre de ce travail, toutes les mesures thermoélectriques ont été réalisées avec une cellule thermoélectrique (*thermocell*) de mesure dessinée en 2018 et usinée par l'atelier du Service de Physique de l'État Condensé (SPEC) en 3 exemplaires. Le schéma de cette cellule et l'alignement des pièces verticales est présenté figure 1.6, une photo des pièces assemblées figure 1.7.

Comme sur le schéma et la photo, la cellule est positionnée verticalement, c'est à dire que les gradients de température sont appliqués entre le haut et le bas. Les différentes pièces de la cellule thermoélectrique de mesure sont :

1. **Le corps de la cellule en PEEK**

C'est une pièce de PEEK cylindrique de 25mm de diamètre. Une cavité de 6mm de diamètre (volume de $200\mu L$) est creusée à l'intérieur pour y accueillir l'électrolyte. Le PEEK (polyétheréthercétone) est le matériau parfait pour une telle cellule

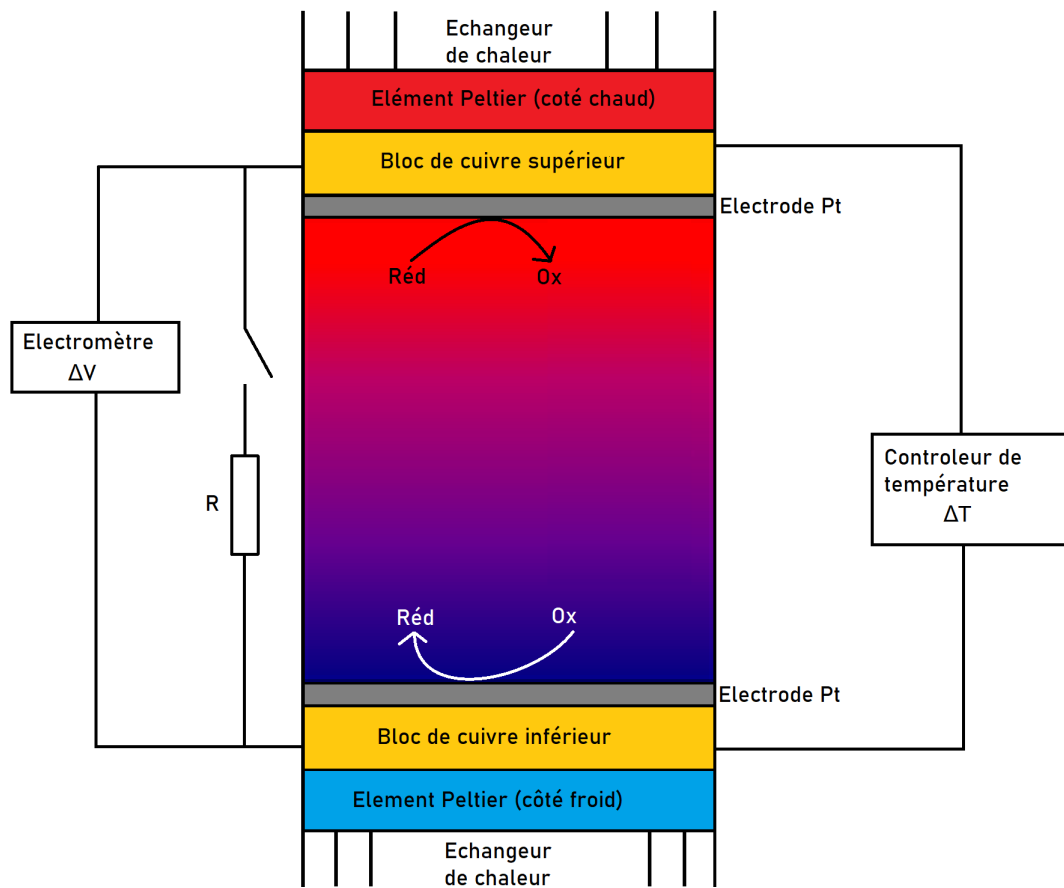


FIGURE 1.6 – Schéma de la cellule thermoélectrique de mesure utilisée au laboratoire

de mesure. Il a une faible conductivité thermique ($0,25 \text{ W/m.K}$) ce qui permet d'appliquer facilement un gradient de température de telle sorte que la majorité du flux de chaleur du côté chaud vers le côté froid passe plutôt par l'électrolyte que par le corps de la cellule. De plus, il est stable thermiquement sur une large gamme de température (de -40°C à 250°C) et ne se dilate pas. Il est rigide, dur sur toute cette gamme de température (ne se déforme pas après plusieurs utilisations). Il possède également une excellente résistance chimique et ne réagit pas avec les différents liquides étudiés. Ce matériau a notamment été privilégié par rapport au téflon utilisé avant 2018, qui se déformait plus au fil des mesures.

2. Les électrodes

Deux électrodes métalliques (de platine le plus souvent) sont plaquées en haut et en bas du corps de la cellule, en contact direct avec l'électrolyte. Elles sont cylindriques, d'un diamètre de 10mm et une épaisseur de 1mm. C'est à l'interface électrode-électrolyte que s'effectuent les réactions chimiques, avec transferts de charges électriques.

3. Les joints FFKM

Deux joints toriques d'un diamètre extérieur de 8mm et intérieur de 1mm en FFKM (perfluoroélastomère) sont placés entre le corps de la cellule et les électrodes. Ils viennent assurer l'étanchéité de la cellule en empêchant la fuite de l'électrolyte en haut et en bas de la cavité.

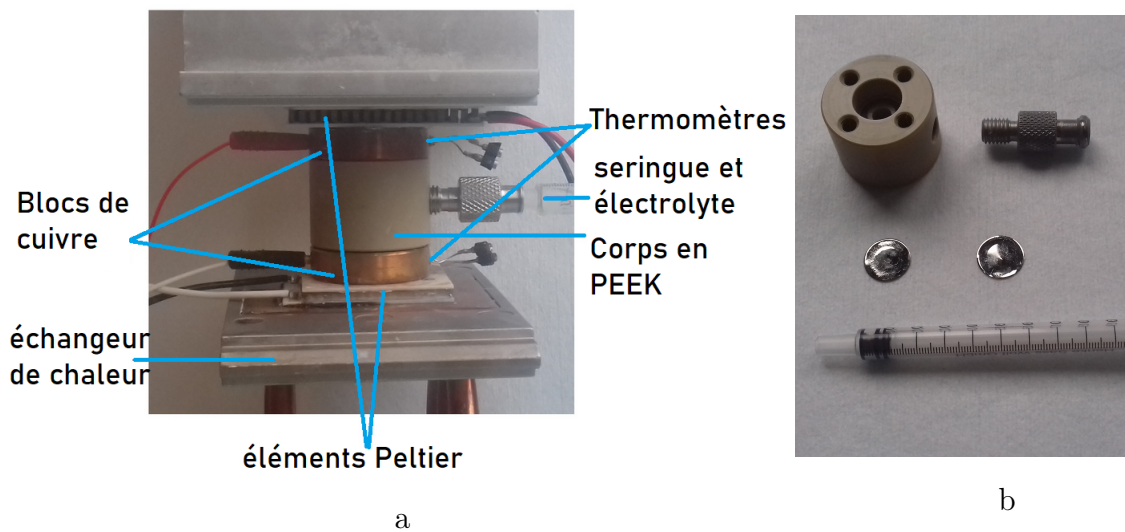


FIGURE 1.7 – Photo de la cellule thermoélectrique. a : dispositif monté et b : pièces détachées

4. Les blocs de cuivre

Deux blocs de cuivre cylindriques sont vissés dans le corps en PEEK, en haut et en bas de la cellule. Ils viennent presser les électrodes sur les joints. L'électrolyte n'est pas en contact avec le cuivre. Deux trous sont percés sur les côtés de chacun des blocs. Un premier trou permet d'insérer un thermomètre permettant de mesurer la température pour pouvoir en assurer le contrôle. Le second trou permet d'insérer une fiche banane pour assurer la connexion électrique en entrée et en sortie de la cellule.

5. Les modules Peltier

Placés au dessus et en dessous respectivement des blocs de cuivre du dessus et du dessous de la cellule, ils permettent de contrôler la température du haut et du bas de la cellule. Commandés par un thermocontroller PTC10, ils chauffent ou refroidissent les blocs de cuivre pour fixer la température à une valeur donnée. Il s'agit d'un contrôle en asservissement à partir de la température mesurée par les thermomètres insérés dans les blocs de cuivre.

6. Les échangeurs de chaleur

Placés tout en haut et en bas du dispositif, ils permettent un fonctionnement optimal des éléments Peltier, en maintenant une de leurs deux faces à température ambiante pour pouvoir assurer un contrôle précis en température des pièces centrales.

7. La résistance

Une résistance électrique variable peut-être connectée aux deux blocs de cuivre. Lorsque les deux côtés de la cellule sont ainsi connectés électriquement, on parle de *configuration en circuit fermé*. Dans le cas contraire, on parle de *configuration en circuit ouvert*.

8. Le nanovoltmètre

Les tensions en circuit ouvert et fermé entre les deux électrodes sont mesurées avec

le nanovoltmètre K 2182A (résistance d'entrée $> 10^{10}\Omega$) et électromètre K 6514 (résistance d'entrée $> 10^{14}\Omega$) (Keithley, Tektronix).

9. Acquisition des données

Le contrôle de température et l'acquisition des tensions sont automatisées par un programme LabView développé par le groupe SPHYNX. Les tensions sont enregistrées toutes les 0,5 secondes pour toutes les mesures thermoélectriques.

Comme les pièces sont positionnées verticalement, on parlera de configuration *sans convection* lorsque le gradient de température est appliqué de telle sorte que la température la plus chaude soit en haut et la plus froide soit en bas, comme sur la figure 1.6. On parlera au contraire de configuration *avec convection* lorsque la température la plus chaude est en bas.

L'ensemble du dispositif est placé dans une cage de Faraday pour éviter l'influence d'un éventuel champ électromagnétique externe sur les expériences mettant en jeu des liquides peu conducteurs.

1.4.4 Liquides thermoélectriques

Comme nous le verrons dans ce manuscrit, le choix du liquide est prépondérant dans la performance des cellules thermoélectriques à base de liquides. Depuis les années 1980 et les travaux de Quickenden et al. ([53], [63]), la recherche a porté majoritairement sur les cellules thermoélectriques à base d'électrolytes aqueux, et notamment du couple oxydant-réducteur du ferro-ferricyanure $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$. Ce couple rédox a un coefficient de $1,4mV/K$ dans l'eau. Du fait de sa solubilité (plus de $200mmol/L$), on peut obtenir des courants importants dans de telles cellules. Ikeshoji et al.[54] obtiennent en 1987 une densité de puissance de $2,6W/m^2$, grâce à un important transport de matière entre l'anode et la cathode. En 2018, Duan et al.[143] parviennent à augmenter le coefficient Seebeck de cet électrolyte grâce à l'ajout de Guanidium. Le positionnement en série de 50 cellules leur permet d'obtenir une tension en circuit ouvert de $3,4V$ et un courant de court-circuit de $1,4mA$ sous la seule différence de température de $18K$. La puissance la plus importante reportée de cellules thermoélectriques à base de liquides est de $12W/m^2$ par Zhang et al. [140], pour un sel de ferro-ferricyanure $K_3Fe(CN)_6/(NH_4)_4Fe(CN)_6$ très soluble dissous dans l'eau, pour un ΔT de $80K$ et des électrodes nanostructurées permettant d'augmenter la surface électroactive. Une concentration de près d'1M de ce sel dissous a en effet permis d'augmenter significativement la conductivité de l'électrolyte tout en réduisant légèrement sa conductivité thermique par rapport au sel traditionnel de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ dont la solubilité ne dépasse pas $0,4M$.

Solvants organiques

Les performances des cellules thermoélectriques ne dépendent pas uniquement du couple rédox en solution mais également du solvant. Un solvant moins visqueux permet une diffusion plus importante des espèces en solutions, entre les côtés chaud et froid. Un transport de matière plus important induit notamment un transport de charge plus important, donc davantage de courant. Comme pour les matériaux thermoélectriques solides, les conductivités électrique et thermique sont deux critères importants dans la performance.

De plus, comme nous le verrons plus en détail au chapitre 3.3, le coefficient Seebeck peut aller du simple au triple pour un même couple rédox dissous dans deux solvants différents. D'un point de vue pratique, la capacité d'un solvant à dissoudre les sels rédox est primordiale pour pouvoir avoir une concentration suffisante d'oxydants et de réducteurs. Cet aspect de diffusion des espèces rédox et génération du courant thermoélectrique sera discuté spécifiquement au chapitre 2.5.

Enfin, le comportement de l'électrolyte en fonction de la température est déterminant. Les côtés chaud et froid ont des températures bornées respectivement par les températures d'ébullition et de solidification de l'électrolyte. La stabilité du liquide sur une grande gamme de température et sa faible volatilité permettent, d'une part, une stabilité à long terme de l'électrolyte et, d'autre part, l'utilisation sur un plus grand intervalle de température ΔT et donc une plus grande tension $U = -Se \cdot \Delta T$.

Ainsi, la recherche sur les matériaux thermoélectriques liquides a aussi porté sur les électrolytes non-aqueux, en commençant par les solvants organiques. En 2011, Bonetti et al.[98] observent des coefficients Seebeck élevés pour un sel de tetraalkylammonium nitrate dissous dans des solvants organiques, et notamment un coefficient Seebeck $Se = 7\text{mV/K}$ pour le dodécane. Le groupe de Y. H. Kim, a étudié le comportement du coefficient Seebeck des couples de ferri/ferrocyanure dans 15 solvants organiques, observant un coefficient Seebeck de $1,43\text{mV/K}$ pour l'hexane à $2,84\text{mV/K}$ pour l'acétone [137].

Liquides ioniques

Les solvants organiques ont habituellement une température d'ébullition faible et une volatilité importante. D'autres solvants, appelés liquides ioniques, constituent une alternative prometteuse aux électrolytes aqueux et solvants organiques. Il s'agit formellement de sels fondus avec une température de fusion inférieure à 100°C . On parle plus généralement des liquides ioniques comme étant des *sels fondus à température ambiante*. Constitués uniquement d'ions (mélange de cations et d'anions), ils peuvent être stables dans leur phase liquide sur une large gamme de température. L'EMI-TFSI (ou 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide), l'un des liquides ioniques les plus utilisés, est stable à pression atmosphérique sous sa forme de sel fondu de -40 à 455°C . Les cations EMI^+ et anions TFSI^- qui constituent ce liquide ionique sont présentés figure 1.8.

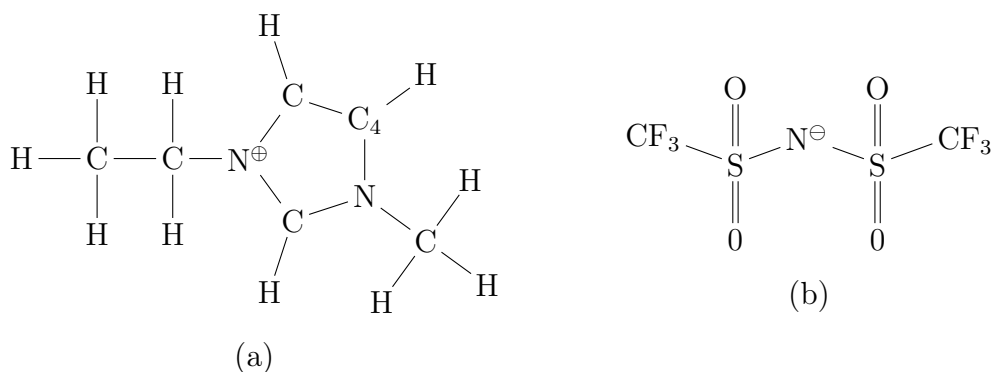


FIGURE 1.8 – Ions du liquide ionique EMI-TFSI : (a) EMI^+ (b) TFSI^-

Ces propriétés électriques et thermiques permettent, d'une part, d'envisager la récupération de chaleur fatale à partir de source chaude de plus haute température que pour les solvants traditionnels et, d'autre part, d'obtenir des gradients de température plus importants. Comme pour les matériaux thermoélectriques solides, l'augmentation de la différence de température augmente non seulement la puissance électrique, mais également le rendement énergétique et l'efficacité du dispositif. Ils supportent aussi une large fenêtre électrochimique : ils restent stables sous des tensions jusqu'à 5V, contrairement à l'eau (une tension supérieure à 1,23V déclenche l'électrolyse, la décomposition de l'eau en dihydrogène et dioxygène). Leur faible volatilité est également avantageuse, en évitant toute évaporation et assurant une stabilité à long terme.

Du fait de ces propriétés intéressantes, la recherche autour des liquides ioniques a explosé depuis le début des années 2000 et les perspectives d'applications se multiplient : dans les domaines de la chimie (catalyse, synthèse), ingénierie (lubrifiants, plastifiants, enrobage,...) ou énergie (électrolyte pour batterie, panneaux solaires, ou cellules thermoélectriques). Les liquides ioniques sont en effet une classe de liquides prometteurs pour des applications de récupération de chaleur par la thermoélectricité[134]. Le groupe de MacFarlane ([103], [102], [132],[147],[112]) a travaillé sur le couple du cobalt trisbipyridyl dans près d'une dizaine de liquides ioniques. Le groupe de H. Keppner et E. Laux ([131], [145], [124]) a également observé des coefficients Seebeck jusqu'à 1,5mV/K et -15mV/K respectivement pour les couples du iodure de lithium I_2/LiI et du cobalt tris(bipyridine) $\text{Co}(\text{bpy})^{3+/2+}$.

Ferrofluides

Les ferrofluides sont des suspensions colloïdales de nanoparticules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques, d'une taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres, dans de l'eau, un solvant, ou un liquide ionique. Les ferrofluides les plus communs sont composés d'oxydes de fer tels que la magnétite Fe_3O_4 ou de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Une des propriétés les plus intéressantes de ces liquides est leur caractère magnétique sous l'application d'un champ magnétique extérieur. Pour empêcher leur agrégation, les nanoparticules sont en général recouvertes d'un surfactant ou d'ions adsorbés. Ainsi, en l'absence de champ magnétique, à l'équilibre, les ferrofluides sont des liquides homogènes, où toutes les nanoparticules sont dispersées. Sous certaines conditions d'application de champs magnétiques, les nanoparticules peuvent s'aligner et former aux surfaces du liquide des motifs de pointes et vallées selon le champ. Les motifs disparaissent dès lors que le champ magnétique extérieur est retiré et le liquide devient à nouveau homogène. Deux techniques chimiques sont couramment employées pour stabiliser en solution les nanoparticules et éviter leur agrégation. La première technique, dite de répulsion stérique, consiste à enrober les nanoparticules de larges polymères neutres à leur surface. Les nanoparticules sont alors protégées par une « coquille » de polymères qui les empêche de s'approcher l'une de l'autre à une distance où leur énergie d'interaction serait plus élevée que leur énergie d'agitation thermique $k_B T$. La deuxième technique, dite de répulsion ionique, consiste à les enrober d'ions chargés que l'on appelle co-ions, tels que des groupements $-\text{OH}_2^+$, ou O^- [85]. Dans ce cas, ces co-ions s'accompagnent de contre-ions de charge opposée. De telles couches chargées à la surface des nanoparticules de même signe repoussent les nanoparticules les unes des autres. C'est cette seconde technique de répulsion ionique qui est utilisée dans ce travail et notamment

dans les chapitres 4 et 5.

Les ferrofluides présentent de forts effets Soret, c'est à dire que la thermodiffusion y est particulièrement importante, d'après les observations du groupe PHENIX de Sorbonne Université [61],[62], [135], ainsi que du groupe de l'Université Technologique de Dresde [79],[108],[116]. Cette thermodiffusion se caractérise numériquement par leur grand coefficient Soret S_T , relié comme on le verra en détail au chapitre 2 à l'entropie de transfert d'Eastman \hat{S} , une entropie caractéristique des interactions entre les nanoparticules et le reste du liquide. On montrera alors que le coefficient Seebeck dépend de l'entropie de transfert d'Eastman des ions en solution par la relation :

$$Se^{ini} = \frac{1}{e} \left(-\Delta S_{rc}^o + \sum_i \frac{t_i \hat{S}_i}{\xi_i} \right) \quad (1.20)$$

avec Se^{ini} le coefficient Seebeck mesuré directement après l'application d'un gradient de température (avant donc que les espèces en solutions n'aient entamé leur thermodiffusion), ΔS_{rc}^o l'entropie standard de réaction telle que décrite partie 1.4.2, t_i le coefficient de Hittorf correspondant à la fraction de la conductivité totale de la solution portée par l'espèce i , \hat{S}_i et ξ_i respectivement l'entropie de transfert d'Eastman et la charge dynamique effective de l'espèce i . La contribution sur le coefficient Seebeck des nanoparticules a été observé expérimentalement en 2015 par B. Huang et al. [123] puis par T. Salez [139], [148].

Le cas particulier des ferrofluides à base de liquides ioniques

Si la synthèse de ferrofluides à base aqueuse ou solvants organiques est relativement commune, la synthèse de ferrofluides à base de liquides ioniques est plus rare. Pourtant, si l'on parvient à combiner les propriétés thermoélectriques remarquables des liquides ioniques (important coefficient Seebeck, grande conductivité électrique et large gamme de température possible), avec celles des ferrofluides (augmentation du coefficient Seebeck, amélioration des performances en puissance), cela ouvrirait de nouvelles opportunités de création de liquides thermoélectriques à hautes performances. C'est une des motivations de ce travail, dont on présentera les résultats au chapitre 4. Les grandes concentrations en ions dans les liquides ioniques rendent inapplicables les théories classiques (Poisson-Boltzman par exemple) et les techniques expérimentales usuelles de préparations de suspensions colloïdales dans des électrolytes faibles. La synthèse de ferrofluides à base de liquides ioniques apparaît dès lors comme un défi à la fois technique et de science fondamentale.

Les ferrofluides à base de liquides ioniques étudiés dans ce travail ont été synthétisés par le laboratoire Phenix de Sorbonne Université. Il s'agit de nanoparticules de maghémite $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ stabilisés ioniquement dans des liquides ioniques tels que l'EMI-TFSI ou le nitrate d'éthylammonium NEA. Les détails du protocole de synthèse chimique de telles dispersions colloïdales sont précisés dans la thèse de J. Riedl [159].

1.5 Conclusion

Nous avons introduit dans un premier temps les enjeux de la thermoélectricité pour la récupération de la chaleur fatale et la production d'électricité à partir de faibles différences de température, puis présenté ses principes dans les solides, et notamment les semi-conducteurs, matériaux solides thermoélectriques les plus performants. En présence d'un couple oxydant-réducteur ou de nanoparticules chargées, certains liquides présentent également des propriétés thermoélectriques remarquables, du fait des effets thermogalvaniques et effets Soret, et qui s'inscrivent en alternative prometteuse aux matériaux solides, limités par leur rareté, leur coût et leur toxicité. Nous avons présenté le dispositif expérimental et les liquides thermoélectriques étudiés dans ce travail.

Le chapitre 2 présente les fondements théoriques des mécanismes thermoélectriques à l'oeuvre dans les liquides, à partir de la thermodynamique hors-équilibre et des équations de Onsager. Le coefficient Seebeck sera alors exprimé comme somme de deux contributions. La première contribution, liée à l'entropie standard de réaction sera étudiée plus en détails dans le chapitre 3. Nous mesurerons notamment le coefficient Seebeck d'électrolytes constitués de sels rédox de cobalt dissous dans différents solvants organiques et liquides. L'étude de la polarité de ces solvants et des couches de solvation de ces ions aboutira à un modèle phénoménologique étendu du modèle de Born.

Nous étudierons ensuite le comportement thermoélectrique de ferrofluides dans le chapitre 4. Les coefficients Seebeck d'électrolytes seront mesurés en fonction de la température, de la concentration en nanoparticules de maghémite, et de la couche de surface (*coating*) des nanoparticules. Nous remarquerons alors un comportement non linéaire, différent des prédictions théoriques. Le chapitre 5 étudiera alors les effets de surface supplémentaires dans les ferrofluides et ses conséquences sur le coefficient Seebeck. L'adsorption de nanoparticules sera mesurée par réflectivité des rayons X, une expérience conduite au synchrotron Soleil.

En l'absence de couple rédox et dans un liquide ionique, une différence de température induit des effets de double-couche ionique à la surface d'électrode. Si les charges électriques ne peuvent plus passer du liquide au métal conducteur, un tel dispositif se comporte comme un supercondensateur à charge thermique, caractérisé par sa capacité C . Des simulations de Monte-Carlo seront comparées à des résultats expérimentaux dans le chapitre 6

Nous terminerons par un chapitre de conclusion synthétisant les différents résultats de ce travail, les pistes les plus prometteuses pour améliorer les performances des générateurs thermoélectriques à base de liquides et les défis qu'il reste à relever.

Chapitre 2

Thermoélectricité dans les liquides : fondements théoriques

Dans les matériaux solides, seuls les électrons (ou trous) sont les porteurs de charges négatives (ou positives) et susceptibles de se déplacer sous un champ de température. On peut exprimer les différents flux dans le cadre de la thermodynamique hors-équilibre. Proche de l'équilibre thermodynamique, les coefficients $L_{i,j}$ issus des relations de réciprocité d'Onsager-Casimir relient entre eux les flux de variables extensives aux affinités thermodynamiques correspondantes ([99]). Dans les liquides, l'analyse est plus compliquée du fait de la multiplicité des espèces : dès lors qu'il y a des espèces chargées dans un liquide, au moins deux espèces différentes sont susceptibles de thermodiffuser (des anions et des cations). L'application de la théorie de Onsager au mécanisme de la thermodiffusion à l'oeuvre dans les liquides a été introduite par Eastman [17], puis formalisé par De Groot [22] et Agar [28]. De plus, aux flux volumiques des espèces en solution s'ajoutent les phénomènes surfaciques des équilibres d'oxydoréduction aux interfaces entre le liquide et les électrodes métalliques.

Les espèces chimiques pertinentes dans le cadre de ce travail sont de trois types : les espèces neutres, les espèces ioniques (anions et cations), ainsi que les nanoparticules, présentes dans les ferrofluides. Toutes ces espèces sont susceptibles d'influencer sur le coefficient Seebeck du liquide, $Se = -\frac{\partial V}{\partial T}$, que ce soit en participant à des réactions d'oxydoréduction, ou en diffusant. Nous suivrons dans ce chapitre le formalisme d'Agar, qui a permis au groupe de S. Nakamae d'aboutir à une expression analytique du coefficient Seebeck [123], [148] et notamment détaillé dans la thèse de T. Salez [138]. Nous présentons dans ce chapitre une synthèse de ces travaux théoriques. L'objectif est d'avoir un cadre théorique qui relie les phénomènes Soret et Seebeck aux paramètres physiques correspondants (charges, coefficients de diffusion,...). Ces résultats seront utilisés pour interpréter nos observations expérimentales dans les chapitres suivants, 3 et 4.

2.1 Flux

2.1.1 Système

On considère un système tridimensionnel (une cellule thermogalvanique remplie d'un liquide, voir 1.5) constitué de p espèces de particules mobiles différentes. On note le nombre de chaque particules N_1, \dots, N_p . On suppose que le système est proche de l'état d'équilibre. C'est à dire que les grandeurs thermodynamiques température T , pression P , volume V, \dots varient lentement de telle sorte qu'on puisse définir la valeur locale de ces variables en tout point du système. Le système est fermé hermétiquement par deux électrodes métalliques identiques. On suppose qu'il n'y a pas de convection dans le système, ce qui correspond à un système chauffé par le haut, tel que dans le dispositif expérimental décrit en introduction 1.4.3.

On s'intéresse d'abord au flux d'énergie \vec{J}_U et au flux de particules \vec{J}_{N_i} qui correspondent respectivement à la quantité d'énergie et au nombre de particules traversant une unité de surface par unité de temps, respectivement en $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et en $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.1.2 Relations de réciprocité d'Onsager-Casimir

Dans le cadre de la théorie d'Onsager, pour des petits écarts à l'équilibre thermodynamique, les flux d'énergie et de particules sont proportionnels aux gradients des variables thermodynamiques conjuguées correspondantes. Ces variables s'obtiennent à partir de la différentielle de l'entropie du système :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} \cdot dV - \sum_{i=1}^p \frac{\tilde{\mu}_i}{T} \cdot dN_i \quad (2.1)$$

avec $\tilde{\mu}_i$ le potentiel électrochimique de l'espèce i , U l'énergie interne, P la pression, T la température et v le volume. Comme son nom l'indique, le potentiel électrochimique peut s'exprimer comme la somme d'une composante chimique et d'une composante électrique :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + \mu_i^e \quad (2.2)$$

avec μ_i et μ_i^e respectivement les composantes chimiques et électriques du potentiel.

Les variables conjuguées respectivement à U , V et N_i sont :

$$\frac{\partial S(U, V, N_1, \dots, N_p)}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial S(U, V, N_1, \dots, N_p)}{\partial V} = \frac{P}{T} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial S(U, V, N_1, \dots, N_p)}{\partial N_i} = -\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \quad (2.5)$$

Les flux peuvent alors s'exprimer en fonction des variables thermodynamiques conjuguées :

$$\begin{pmatrix} \vec{J}_U \\ \vec{J}_{N_1} \\ \vdots \\ \vec{J}_{N_p} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} L_{U,U} & L_{U,1} & \cdots & L_{U,p} \\ L_{1,U} & L_{1,1} & \cdots & L_{1,p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{p,U} & L_{p,1} & \cdots & L_{p,p} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \\ -\vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_1}{T} \right) \\ \vdots \\ -\vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_p}{T} \right) \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

avec L les différents coefficients de Onsager. D'après les relations de réciprocity, cette matrice est symétrique. D'autre part, on suppose que le flux d'une espèce i n'influe pas le flux d'une autre espèce j , c'est à dire que pour tout $i \neq j$, $L_{i,j} = 0$ et que l'on ne conserve que les coefficients diagonaux $L_{i,i}$ pour le flux des particules.

On peut alors simplifier l'équation 2.6 sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{J}_U \\ \vec{J}_{N_1} \\ \vec{J}_{N_2} \\ \vdots \\ \vec{J}_{N_p} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} L_{U,U} & L_{U,1} & L_{U,2} & \cdots & L_{U,p} \\ L_{U,1} & L_{1,1} & 0 & \cdots & 0 \\ L_{U,2} & 0 & L_{2,2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{U,p} & 0 & 0 & \cdots & L_{p,p} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \\ -\vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_1}{T} \right) \\ -\vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_2}{T} \right) \\ \vdots \\ -\vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_p}{T} \right) \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Les relations vectorielles linéaires reliant les flux aux grandeurs thermodynamiques sont alors pour l'énergie :

$$\vec{J}_U = L_{U,U} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^p L_{U,i} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) \quad (2.8)$$

et pour le nombre de particules :

$$\vec{J}_{N_i} = L_{U,i} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{i,i} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) \quad (2.9)$$

2.1.3 Flux de chaleur

On exprime le coefficient $\vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right)$ pour chaque espèce à partir de l'équation 2.9 que l'on reporte dans l'équation 2.8. Les flux d'énergie et de particules sont ainsi reliés par la relation :

$$\vec{J}_U = \left(L_{U,U} - \sum_{i=1}^p \frac{L_{U,i}^2}{L_{i,i}} \right) \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{i=1}^p \frac{L_{U,i}}{L_{i,i}} \vec{J}_{N_i} \quad (2.10)$$

Le flux de particule transporte une partie de l'énergie caractérisée, par définition, par son potentiel électrochimique : le flux de particules \vec{J}_{N_i} est lié à un flux d'énergie $\tilde{\mu}_i \cdot \vec{J}_{N_i}$. On peut alors exprimer le flux de chaleur que l'on note \vec{J}_Q par la différence entre le flux d'énergie \vec{J}_U et le flux d'énergie lié au flux de particules :

$$\vec{J}_Q = \vec{J}_U - \tilde{\mu}_i \cdot \vec{J}_{N_i} \quad (2.11)$$

$$= \left(L_{U,U} - \sum_{i=1}^p \frac{L_{U,i}^2}{L_{i,i}} \right) \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{i=1}^p \left(\frac{L_{U,i}}{L_{i,i}} - \tilde{\mu}_i \right) \vec{J}_{N_i} \quad (2.12)$$

On peut alors exprimer le flux de chaleur comme une somme de deux termes :

1. Un premier terme lié au déplacement des espèces chimiques que l'on caractérisera par un coefficient $\overline{\overline{Q}}_i$, la quantité de chaleur transportée par l'espèce i se déplaçant dans le système i .
2. Un second terme lié au gradient de température, qui s'apparente à la conductivité κ du système :

$$\vec{J}_Q = \sum_{i=1}^p \overline{\overline{Q}}_i \vec{J}_{N_i} - \kappa \vec{\nabla} T \quad (2.13)$$

avec :

$$\overline{\overline{Q}}_i = \frac{L_{U,i}}{L_{i,i}} - \tilde{\mu}_i \quad (2.14)$$

$$\kappa = \frac{1}{T^2} \left(L_{U,U} - \sum_{i=1}^p \frac{L_{U,i}^2}{L_{i,i}} \right) \quad (2.15)$$

En l'absence de flux de particules ($\vec{J}_{N_i} = 0$), on note d'ailleurs que le flux de chaleur se simplifie bien en la loi de Fourier :

$$\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (2.16)$$

2.1.4 Flux de particules

Comme pour le flux d'énergie et de chaleur, on reprend les équations issues du principe de réciprocité d'Onsager 2.9 que l'on développe :

$$\vec{J}_{N_i} = (L_{U,i} - L_{i,i} \cdot \tilde{\mu}_i) \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{L_{i,i}}{T} \cdot \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i \quad (2.17)$$

$$\vec{J}_{N_i} = -\frac{L_{U,i} - L_{i,i} \cdot \tilde{\mu}_i}{T^2} \vec{\nabla} T - \frac{L_{i,i}}{T} \cdot \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i \quad (2.18)$$

Le flux de particule se décompose alors en une première composante directement liée au gradient de potentiel électrochimique et en une seconde composante liée au gradient de température. En reprenant les notations de quantité de chaleur transportée par une espèce i , on introduit $\overline{\overline{S}}_i$ l'entropie transportée par l'espèce i définie par :

$$\overline{\overline{S}}_i = \frac{\overline{\overline{Q}}_i}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{L_{U,i}}{L_{i,i}} - \tilde{\mu}_i \right) \quad (2.19)$$

On peut alors réécrire l'équation 2.18 :

$$\vec{J}_{N_i} = -\frac{L_{i,i}}{T} \left(\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i + \overline{\overline{S}}_i \cdot \vec{\nabla} T \right) \quad (2.20)$$

La partie suivante consiste à obtenir l'expression du potentiel électrochimique et de son gradient, pour pouvoir développer cette dernière expression du flux de particules.

2.2 Potentiel électrochimique

Le potentiel électrochimique peut être défini de façon équivalente par la différentielle de quatre grandes fonctions d'états que sont l'énergie interne U , l'énergie libre F , l'enthalpie H et l'enthalpie libre G :

$$\tilde{\mu} = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{P,S} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} \quad (2.21)$$

C'est l'expression du potentiel électrochimique par la différentielle de l'énergie libre F que nous utiliserons dans cette partie.

Comme décrit par l'expression 2.2, on pourra exprimer le potentiel électrochimique par la somme de sa composante chimique et de sa composante électrique.

2.2.1 Composante chimique

Trois types de particules peuvent être impliquées dans les liquides thermoélectriques : les particules neutres, les ions chargés et les nanoparticules chargées.

1. Les deux premiers types, d'une taille plus petite que le nanomètre, sont traités comme un gaz parfait.
2. Les nanoparticules dont la taille est plutôt de l'ordre de la dizaine de nanomètres, et sont traitées par un modèle de sphères dures dérivé de l'équation d'état de Carnahan-Starling ([32]).

Equation d'état

Dans le cas des particules modélisées par un gaz parfait à l'équilibre, c'est à dire de particules supposées ponctuelles sans interactions, les grandeurs thermodynamiques vérifient la loi des gaz parfaits :

$$P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T \quad (2.22)$$

avec P la pression, V le volume, N le nombre de particules, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Cette équation convient pour un gaz de particules dilué dont la taille est beaucoup plus petite que la distance inter-particules et que les interactions entre elles sont négligeables.

Dans le cas plus général que l'on adopte pour les nanoparticules de plus grande taille, une équation d'état générale peut être obtenue sous forme d'une somme que l'on appelle développement du viriel :

$$\frac{P}{k_B \cdot T} = \frac{N}{V} + \sum_{i=2}^{\infty} B_i \left(\frac{N}{V} \right)^i = \frac{N}{V} + B_2 \left(\frac{N}{V} \right)^2 + B_3 \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots \quad (2.23)$$

Les coefficients B_i sont appelés coefficients du viriel. Il s'agit d'une forme plus générale de l'équation d'état des gaz parfaits : dans ce dernier cas, tous les coefficients B_i , $i > 2$ sont nuls et $B_1 = 1$.

Dans le cas du modèle de sphères dures, sans autres interactions que celle de l'interdiction de l'interpénétration, on peut noter $n = \frac{N}{V}$ la densité particulière de l'espèce et $\phi = N \cdot \frac{v_0}{V} = \frac{N \cdot 4\pi r^3}{3V} = n \cdot V$ la compacité de l'espèce en question, avec N le nombre de sphères, v_0 le volume d'une sphère et r son rayon. Carnahan et Starling [32] ont remarqué, grâce à des calculs numériques, que les premiers coefficients du viriel sont très proches de la série entière de terme général $B_i = (i-1)^2 + 3 \cdot (i-1)$. On peut donc réécrire l'équation d'état sous la forme :

$$\frac{P \cdot V}{N \cdot k_B \cdot T} \approx 1 + \sum_{i=1}^{\infty} (i^2 + i - 2) \phi^{i-1} \quad (2.24)$$

Cette série converge pour $|\phi| < 1$ et vaut $\frac{1+\phi+\phi^2-\phi^3}{(1-\phi)^3}$, ce qui est toujours vérifié puisque le volume occupé par les sphères est inférieur au volume total. On peut d'ailleurs noter les limites de ce développement puisque cette fonction diverge pour $\phi = 1$ alors que ϕ ne peut pas dépasser la compacité maximale de sphères dures de 0,74.

Énergie libre chimique

Dans le cas du gaz parfait, l'équation de Sackur-Tétrode exprime l'entropie $S_{id} = S(U, V, N)$, l'énergie U_{id} et l'énergie libre F_{id} du gaz, où l'indice *id* note le caractère idéal de ces gaz ([11],[12]). En utilisant l'approximation de Stirling ($\ln(N!) \approx N \cdot \ln(N) - N$), l'énergie libre F_{id} s'exprime en fonction de N et ϕ sous la forme :

$$F_{id} = N \cdot f(T) + N \cdot k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\phi}{v_0} \right) \quad (2.25)$$

avec $f(T)$ une fonction de la température, constante par rapport à N .

Dans le cas du gaz de sphères dures vérifiant l'équation d'état de Carnahan-Starling, on note P_{CS} et F_{CS} les grandeurs thermodynamiques associées. La pression osmotique vaut :

$$P_{CS} = \frac{N \cdot k_B \cdot T}{V} \cdot \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (2.26)$$

On peut relier cette pression à l'énergie libre chimique par sa différentielle par rapport au volume :

$$P_{CS} = - \left(\frac{\partial F_{CS}}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (2.27)$$

Pour comparer cette énergie libre chimique par rapport à celle du gaz parfait, on exprime la différentielle de F par rapport à ϕ avec N constant :

$$\frac{1}{N \cdot k_B \cdot T} \left(\frac{\partial F_{CS}}{\partial \phi} \right)_{T,N} = \frac{\phi}{v_0} \cdot \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \cdot \frac{v_0}{\phi^2} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{\phi(1 - \phi)^3} \quad (2.28)$$

En soustrayant le cas du gaz parfait, le terme de droite se simplifie :

$$\frac{1}{N \cdot k_B \cdot T} \left(\left(\frac{\partial F_{CS}}{\partial \phi} \right) - \left(\frac{\partial F_{id}}{\partial \phi} \right) \right)_{T,N} = \frac{4 - 2\phi}{(1 - \phi)^3} \quad (2.29)$$

On peut intégrer cette expression en ϕ pour évaluer la différence entre l'énergie libre chimique du gaz parfait et des sphères dures :

$$\frac{1}{N \cdot k_B \cdot T} (F_{CS} - F_{id}) = \frac{4\phi - 3\phi^2}{(1 - \phi)^2} + \text{Cte}(T, N) \quad (2.30)$$

La constante d'intégration Cte, qui dépend à priori de T et de N , se calcule en prenant la limite quand ϕ tend vers 0 :

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{1}{N \cdot k_B \cdot T} (F_{CS} - F_{id}) = \text{Cte}(T, N) \quad (2.31)$$

Or, le gaz de sphères dures de taille nulle se réduit au gaz idéal ; la différence entre les énergies libre F_{CS} et F_{id} est donc nulle pour $\phi = 0$ pour tout N et tout T . La constante d'intégration est nulle.

On peut maintenant exprimer l'énergie libre chimique en fonction de N , de T et de ϕ . L'énergie libre d'un gaz de sphères dures décrit par l'équation d'état de Cardahan-Starling vaut donc :

$$F_{CS} = N \cdot f(T) + N \cdot k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\phi}{v_0} \right) + N \cdot k_B \cdot T \cdot \frac{4\phi - 3\phi^2}{(1 - \phi)^2} \quad (2.32)$$

On retrouve dans les deux premiers termes l'expression de l'énergie libre chimique du gaz parfait, et le troisième terme est le terme de correction correspondant au modèle de sphères dures. Cette expression est valable pour ϕ pas trop important.

On peut aussi exprimer l'énergie libre chimique en divisant par le volume, pour exprimer en fonction de ϕ :

$$f_{CS} = \frac{\phi}{v_0} \cdot f(T) + \frac{\phi}{v_0} \cdot k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\phi}{v_0} \right) + \frac{\phi}{v_0} \cdot k_B \cdot T \cdot \frac{4\phi - 3\phi^2}{(1 - \phi)^2} \quad (2.33)$$

Compressibilité osmotique

On définit la compressibilité osmotique isotherme χ_{CS} pour un gaz de Carnahan-Starling, qui décrit le changement de pression du à une variation de la concentration en particules :

$$\chi_{CS} = \frac{k_B \cdot T}{v_0} \left(\frac{\partial P_{CS}}{\partial \phi} \right)^{-1} = \frac{(1 - \phi)^4}{1 + 4\phi + 4\phi^2 - 4\phi^3 + \phi^4} \quad (2.34)$$

Potentiel chimique

Avec l'expression de l'énergie chimique, on obtient le potentiel chimique d'un gaz de sphères dures par la différentielle de f_{CS} par rapport à ϕ :

$$\frac{\mu}{v_0} = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\partial f_{CS}}{\partial n} = \frac{\partial f}{\partial \phi} \quad (2.35)$$

$$\mu = f(T) + k_B \cdot T + k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\phi}{v_0} \right) + k_B \cdot T \cdot \frac{8\phi - 9\phi^2 + 3\phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (2.36)$$

On introduit $\mu_0(T) = f(T) + k_B \cdot T$. On peut écrire le potentiel chimique en fonction de ϕ sous sa forme finale :

$$\mu = \mu_0(T) + k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\phi}{v_0} \right) + k_B \cdot T \cdot \frac{8\phi - 9\phi^2 + 3\phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (2.37)$$

Comme pour l'énergie chimique, on peut remarquer que lorsqu'on garde la densité particulaire $n = \frac{\phi}{v_0}$ constante et que l'on fait tendre ϕ vers 0, le potentiel chimique du gaz de sphères dures tend vers le potentiel chimique du gaz parfait.

2.2.2 Composante électrique

Pour une particule ponctuelle de charge $z \cdot e$ soumise à un potentiel électrique $V(\vec{r})$, la composante électrique du potentiel électrochimique est l'énergie potentielle électrique :

$$\mu^e = z \cdot e \cdot V(\vec{r}) \quad (2.38)$$

Ce potentiel électrique pour chaque particule est associé à une énergie libre F^e , et divisée par le volume f^e :

$$F^e = N \cdot z \cdot e \cdot V(\vec{r}) \quad (2.39)$$

$$f^e = \frac{\phi}{v_0} \cdot z \cdot e \cdot V(\vec{r}) \quad (2.40)$$

Dans le cas des nanoparticules, on remplace la charge z par la charge effective ξ^0 .

En conclusion, l'expression du potentiel électrochimique d'une espèce en solution, de concentration n s'écrit :

$$\tilde{\mu} = \mu_0(T) + k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\phi}{v_0} \right) + k_B \cdot T \cdot \frac{8\phi - 9\phi^2 + 3\phi^3}{(1 - \phi)^3} + z \cdot e \cdot V(\vec{r}) \quad (2.41)$$

Cette expression du potentiel est adaptée pour décrire les trois types d'espèces chimiques étudiées dans le cadre des liquides thermoélectriques : les particules neutres, les ions chargés, et les particules colloïdales d'une taille de plusieurs nanomètres.

2.2.3 Dérivée par rapport à la température

D'après le théorème de Schwartz, on peut exprimer la dérivée du potentiel électrochimique en reprenant sa définition par la différentielle de l'énergie libre :

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial N_i} = -s_i(\phi_i) \quad (2.42)$$

avec s_i l'entropie partielle de l'espèce i .

2.2.4 Dérivée par rapport à la concentration

Dans l'expression du flux de particules, on exprimera le gradient du potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$ par rapport aux nombre de particules comme le gradient par rapport à la concentration :

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{N}\right)_T \vec{\nabla} N_i = \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\phi_i}\right)_T \vec{\nabla} \phi_i \quad (2.43)$$

La dérivée du potentiel électrochimique par rapport à la concentration se calcule directement à partir de l'expression 2.41 :

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \phi_i}\right)_T = k_B \cdot T \left(\frac{1}{\phi_i} + \frac{8 - 2\phi_i}{(1 - \phi_i)^4}\right) = k_B \cdot T \frac{1 + 4\phi_i + 4\phi_i^2 - 4\phi_i^3 + \phi_i^4}{\phi_i(1 - \phi_i^4)} \quad (2.44)$$

Ce facteur en $k_B \cdot T$ correspond aux interactions de sphères dures dans le formalisme de Carnahan-Starling.

Ce terme s'écrit plus simplement en faisant apparaître la compressibilité osmotique définie à l'équation 2.34 :

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \phi_i}\right)_T = \frac{k_B \cdot T}{\phi_i \cdot \chi(\phi_i)} \quad (2.45)$$

2.2.5 Gradient par rapport au champ électrique

Par définition, le gradient du potentiel électrique est l'opposé du champ électrique \vec{E} :

$$\vec{\nabla} \mu^e = z \cdot e \vec{\nabla} V = -z \cdot e \vec{E} \quad (2.46)$$

2.2.6 Expression finale du flux de particules

On exprime le gradient de potentiel électrochimique d'une espèce i par la somme des trois composantes : gradient de température, gradient de concentration et champ électrique :

$$\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i = \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial T} \vec{\nabla} T + \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \phi_i} \vec{\nabla} \phi_i + \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i^e \quad (2.47)$$

soit, en remplaçant chaque termes par les résultats des parties précédentes :

$$\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i = -s_i(\phi_i) \vec{\nabla} T + \frac{k_B \cdot T}{\phi_i \chi(\phi_i)} \vec{\nabla} \phi_i - z \cdot e \vec{E} \quad (2.48)$$

On peut maintenant réécrire l'équation 2.20 du flux d'une espèce i en remplaçant le gradient de potentiel chimique par son expression obtenue ci-dessus :

$$\vec{J}_{N_i} = -\frac{L_{i,i}}{T} \left(-s_i \vec{\nabla} T + \frac{k_B \cdot T}{\phi_i \chi(\phi_i)} \vec{\nabla} \phi_i - z \cdot e \vec{E} + \bar{S}_i \cdot \vec{\nabla} T \right) \quad (2.49)$$

que l'on réécrit en regroupant les termes pour le gradient de température et en factorisant par $k_B \cdot T / \phi_i$:

$$\vec{J}_{N_i} = -\frac{D_i^0(\phi_i)}{v_0} \left(\frac{1}{\chi_{CS}(\phi_i)} \vec{\nabla} \phi_i + \frac{\phi_i \cdot \hat{S}_i^0}{k_B \cdot T} \vec{\nabla} T - \frac{z \cdot e \cdot \phi_i}{k_B \cdot T} \vec{E} \right) \quad (2.50)$$

avec D_i^0 le coefficient de diffusion :

$$D_i^0 = k_B \cdot v_0 \frac{L_{i,i}}{\phi_i} \quad (2.51)$$

χ_{CS} la compressibilité osmotique isotherme définie à l'équation 2.34 et $\hat{S}_i^0(\phi)$ l'entropie de transfert d'Eastman :

$$\hat{S}_i^0(\phi_i) = \bar{S}_i - s_i(\phi_i) \quad (2.52)$$

L'entropie de transfert d'Eastman est la différence entre l'entropie transportée par l'espèce \bar{S} (définie 2.19) et son entropie partielle. Cette grandeur a été définie par De Groot [22] et Agar [28] d'après les travaux entamés par Eastman [17] sur l'effet Soret.

Une dernière convention de notations consiste à factoriser cette dernière expression par l'inverse de la compressibilité : on note

$$D_i = \frac{D_i^0}{\chi_{CS}} \quad (2.53)$$

$$\hat{S}_i = \hat{S}_i^0 \cdot \chi_{CS} \quad (2.54)$$

$$\xi_i = z \cdot \chi_{CS} \quad (2.55)$$

Pour écrire le flux de particules sous sa forme finale :

$$\vec{J}_{N_i} = -\frac{D_i}{v_0} \left(\vec{\nabla} \phi_i + \frac{\phi_i \cdot \hat{S}_i}{k_B \cdot T} \vec{\nabla} T - \frac{\xi_i \cdot e \cdot \phi_i}{k_B \cdot T} \vec{E} \right) \quad (2.56)$$

2.3 Coefficients Seebeck

Nous avons exprimé dans la partie précédente le flux de particules induit par un gradient de température. Lorsque certaines de ces particules sont chargées, la composante électrique du potentiel électrochimique est non nulle, et le flux de particules se retrouve lié à un champ électrique appelé champ électrique interne et noté \vec{E}_{int} . Autrement dit, ce champ électrique interne est le champ électrique ressenti par une espèce chargée en solution. Le rapport entre ce champ électrique et le gradient de température est appelé coefficient Seebeck interne Se_{int} . Ce coefficient Seebeck interne est fortement lié au phénomène de thermodiffusion (ou effet Ludwig-Soret) que nous avons présenté en introduction 1.4.2, puisque lié au déplacement des espèces chimiques sous gradient de température.

Dans le cas où certaines de ces particules chargées participent à une réaction d'oxydo-réduction, une différence de température entre deux électrodes en contact avec le liquide induit une tension entre ces électrodes. La différence de potentiel entre l'électrode chaude

et l'électrode froide est au contraire directement accessible expérimentalement. Le coefficient Seebeck $Se = -\frac{V_{\text{chaud}} - V_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}}$ du liquide est le rapport entre la tension entre les deux électrodes chaude et froide et la différence de température.

Comme le présente le schéma 2.1 et comme nous le verrons dans cette partie, le champ électrique interne \vec{E}_{int} ressenti par les particules chargées à l'intérieur de la solution est différent du champ électrique \vec{E} lié à la différence de potentiel électrique entre les électrodes, où $E = -\frac{V_{\text{chaud}} - V_{\text{froid}}}{L}$ avec L la distance entre les deux électrodes.

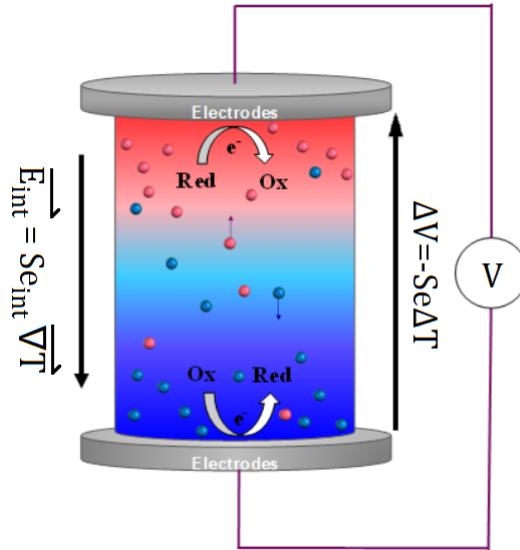


FIGURE 2.1 – Champs électrique interne et différence de potentiel entre les deux électrodes dans une cellule thermoélectrique

2.3.1 Coefficient Seebeck interne

Comme nous l'avons noté dans l'expression du flux de particules 2.9, un champ électrique intervient au sein de la solution en présence d'espèces chargées et d'un gradient de température. Ce champ électrique \vec{E}_{int} est relié à un coefficient Seebeck interne Se_{int} par la relation :

$$\vec{E}_{\text{int}} = Se_{\text{int}} \nabla T \quad (2.57)$$

L'expression du flux de particules, dépendant de la concentration, du gradient de température, et du champ électrique interne, ne peut pas être calculée dans le cas général sans davantage de conditions, sur le flux de particules ou leur concentration. On peut cependant exprimer analytiquement la valeur de ce champ dans deux configurations spécifiques du système : à l'état initial, juste après que l'on impose un gradient de température à un système initialement homogène, et à l'état stationnaire, lorsqu'un pseudo-équilibre est atteint dans la solution, c'est à dire que le courant de particules est nul. Dans le premier cas nous aurons une condition sur la concentration en chaque espèce tandis que dans le second cas nous aurons une condition sur le flux.

Coefficient Seebeck interne à l'état initial

A l'état initial, la concentration de toutes les espèces en solution est homogène :

$$\vec{\nabla} n_i = \vec{0} \quad (2.58)$$

Imposer un gradient de température entraîne les particules en mouvement qui rompt l'homogénéité en concentration. Le champ électrique alors immédiatement ressenti par les particules chargées est noté $\vec{E}_{\text{int}}^{\text{ini}}$. On suppose que le gradient de température s'établit instantanément dans le liquide. Cela revient à supposer que la diffusion thermique dans le liquide est grande devant la diffusion des particules, de telle sorte qu'à l'état initial, on considère que le gradient de température est établi et que la relation d'homogénéité (équation 2.58) est toujours vérifiée. Cette hypothèse permet de simplifier l'expression du flux (équation 2.56) en enlevant la composante liée au gradient de concentration :

$$\vec{J}_{N_i} = -D_i \left(n_i \frac{\hat{S}_i}{k_B T} \vec{\nabla} T - n_i \frac{\xi_i e}{k_B T} \vec{E}_{\text{int}}^{\text{ini}} \right) \quad (2.59)$$

Aux bords du système (en particulier aux côtés chaud et froid), le courant électrique est nul, comme sur le schéma 2.1. On parle de configuration de circuit ouvert. Le courant électrique porté par les particules chargées est également nul dans la solution. La somme de tous les flux de particules multipliée par leur charge est nulle :

$$\sum_{i=1}^p z_i e \vec{J}_{N_i} = \vec{0} \quad (2.60)$$

On injecte l'expression du flux 2.59 dans cette dernière égalité, puis on regroupe les termes en $\vec{E}_{\text{int}}^{\text{ini}}$ et ceux en $\vec{\nabla} T$ pour obtenir :

$$\left(\sum_{i=1}^p z_i e^2 n_i D_i \frac{\xi_i}{k_B T} \right) \vec{E}_{\text{int}}^{\text{ini}} = \left(\sum_{i=1}^p z_i e n_i D_i \frac{\hat{S}_i}{k_B T} \right) \vec{\nabla} T \quad (2.61)$$

ce qui permet d'aboutir à l'expression du champ électrique interne initial :

$$\vec{E}_{\text{int}}^{\text{ini}} = \left(\sum_{i=1}^p \frac{t_i \hat{S}_i}{\xi_i e} \right) \vec{\nabla} T \quad (2.62)$$

avec $t_i = \frac{z_i \xi_i e^2 n_i D_i}{\sum_j z_j \xi_j e^2 n_j D_j} = \frac{\sigma_i}{\sigma_{\text{tot}}}$ le nombre d'Hittorf [6] :

$$\sigma_i = \frac{n_i z_i \xi_i e^2 D_i}{k_B T} \quad (2.63)$$

où σ_i s'apparente à la conductivité de l'espèce i . Pour un ion modélisé par une charge ponctuelle, $z_i = \xi_i$ et σ_i est l'expression exacte de la conductivité (loi de Nernst-Einstein). Pour les particules modélisées par un gaz de sphères dures, il s'agit de la même relation, au facteur $\chi(\Phi)$ près. t_i est le rapport de la conductivité σ_i de l'espèce i sur la conductivité totale de la solution. On appelle aussi ce rapport nombre de transport ionique. Chaque espèce contribue donc au champ électrique interne proportionnellement à sa part dans

la conductivité ionique totale et également proportionnellement à son entropie de transfert d'Eastman \hat{S}_i , qui correspond à l'intensité de la thermodiffusion subie par la particule.

Le champ électrique interne peut être relié à un coefficient Seebeck interne initial $Se_{\text{int}}^{\text{ini}}$:

$$Se_{\text{int}}^{\text{ini}} = \sum_{i=1}^p \frac{t_i \hat{S}_i}{\xi_i e} \quad (2.64)$$

Coefficient Seebeck interne à l'état stationnaire

Après un temps suffisamment long (plusieurs fois le temps caractéristique de diffusion des espèces les plus lentes), le système se retrouve dans un état stationnaire appelé état d'équilibre de Soret. Le flux des particules est alors nul :

$$\overrightarrow{J_{N_i}} = \overrightarrow{0} \quad (2.65)$$

Cet état stationnaire correspond à l'état où le courant de particules dû au gradient de température, à la thermodiffusion, est compensé par un courant opposé dû au gradient de concentration qui s'est créé et éventuellement au champ électrique interne pour les particules chargées. On parle alors plutôt d'un état stationnaire que d'un état d'équilibre puisque l'on reste dans une situation hors-équilibre avec le gradient de température qui est toujours imposé.

D'après l'expression du flux (équation 2.56), la neutralité des courants de particules s'écrit :

$$\overrightarrow{\nabla n_i} + n_i \frac{\hat{S}_i}{k_B T} \overrightarrow{\nabla} T - n_i \frac{\xi_i e}{k_B T} \overrightarrow{E_{\text{int}}^{\text{stat}}} = \overrightarrow{0} \quad (2.66)$$

Les courants de chaque particules étant nuls, la condition de courant électrique nul dans le système est automatiquement vérifiée. En introduisant le gradient de concentration dans l'équation 2.66, qui est non nul contrairement à l'état initial, on peut en revanche exploiter la neutralité électrique :

$$\sum_{i=1}^p z_i n_i = 0 \quad (2.67)$$

Le gradient de cette expression donne une condition sur le gradient des concentrations en espèces chargées :

$$\sum_{i=1}^p z_i \overrightarrow{\nabla} n_i = 0 \quad (2.68)$$

On peut donc faire la somme de tous les flux de particules 2.66, pondérés par la charge portée par chacune :

$$\sum_{i=1}^p z_i n_i \frac{\xi_i e}{k_B T} \overrightarrow{E_{\text{int}}^{\text{stat}}} = \frac{\sum_i z_i n_i \hat{S}_i}{k_B T} \overrightarrow{\nabla} T \quad (2.69)$$

$$\overrightarrow{E_{\text{int}}^{\text{stat}}} = \frac{\sum_i z_i n_i \hat{S}_i}{e \cdot \sum_i z_i \xi_i n_i} \overrightarrow{\nabla} T \quad (2.70)$$

On peut donc en déduire le coefficient Seebeck interne stationnaire, rapport entre le champ électrique interne et le gradient de température :

$$S_{e_{\text{int}}}^{\text{stat}} = \frac{\sum_i z_i n_i \hat{S}_i}{e \cdot \sum_i z_i \xi_i n_i} \quad (2.71)$$

Coefficient Soret

Le coefficient Soret, ou Ludwig-Soret, caractérise l'intensité de la thermodiffusion d'une espèce. Plus ce coefficient est élevé, plus un gradient de température a tendance à induire un déplacement de l'espèce du côté chaud ou du côté froid. A l'équilibre de Soret, ce déplacement se caractérise dans le cas d'un grand coefficient Soret par un important gradient de concentration de l'espèce dans la direction du gradient de température.

Pour une espèce spécifique (on omet les indices i), on définit le coefficient de Soret S_T à l'équilibre de Soret par :

$$\frac{\vec{\nabla} n}{n} = -S_T \vec{\nabla} T \quad (2.72)$$

Le coefficient de Soret est positif pour des particules thermophobes et négatif pour des particules thermophiles.

On peut calculer ce coefficient à partir de l'équation 2.66, en remplaçant le champ électrique interne par le produit du gradient de température et du coefficient Seebeck stationnaire :

$$\vec{\nabla} n + \left(n \frac{\hat{S}}{k_B T} - n \frac{\xi e}{k_B T} \cdot S_{e_{\text{int}}}^{\text{stat}} \right) \vec{\nabla} T = \vec{0} \quad (2.73)$$

soit

$$\frac{\vec{\nabla} n}{n} = - \left(\frac{\hat{S}}{k_B T} - \frac{\xi e}{k_B T} \cdot S_{e_{\text{int}}}^{\text{stat}} \right) \cdot \vec{\nabla} T \quad (2.74)$$

qui donne l'expression du coefficient Soret suivante :

$$S_T = \frac{\hat{S}}{k_B T} - \frac{\xi e}{k_B T} S_{e_{\text{int}}}^{\text{stat}} \quad (2.75)$$

On constate que le coefficient Soret n'est pas propre uniquement à l'espèce chimique en question mais dépend également du coefficient Seebeck interne du liquide, qui lui même dépend de l'ensemble des espèces chargées en solution. Le coefficient Soret dépend également de l'entourage ionique ou du solvant autour de la particule par l'entropie de transfert d'Eastman \hat{S} qui en dépend. Expérimentalement, cela peut se traduire par des résultats où une espèce chimique identique peut passer de thermophile à thermophobe. R. Perzynski et al. ont observé que des nanoparticules de maghémite avec coating de citrate dispersées dans l'eau avaient un coefficient Soret positif pour des contre-ions tetramethylammonium TMA^+ et tetrabutylammonium TBuA^+ mais négatif pour des contre-ions lithium Li^+ et sodium Na^+ . Inversement, pour un même contre-ion de Na^+ , le coefficient Soret, négatif dans l'eau, devenait positif dans le liquide ionique EAN [135]. Il a également été noté un changement de signe du coefficient Soret en fonction de la température : un polymère

dans de l'éthanol passant d'un coefficient de Soret positif pour des températures $T < 34^\circ \text{C}$ à négatif pour $T > 34^\circ \text{C}$ [77].

2.3.2 Coefficient Seebeck thermogalvanique

Le coefficient Seebeck thermogalvanique est celui que l'on peut directement mesurer entre les deux électrodes supposées identiques fermant le système. En présence d'un couple oxydant/réducteur, le potentiel électrique d'une électrode idéalement polarisable est défini par le potentiel de réaction d'oxydoréduction à l'oeuvre à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, où un ou plusieurs électrons sont susceptibles d'être échangés. Les demi-réactions d'oxydoréduction ayant lieu à chaque électrode peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\sum_j \lambda_j A_j + e^- = 0 \quad (2.76)$$

avec λ_j les coefficients stoechiométriques correspondants et A_j les espèces participants à la réaction.

Dans le cas le plus simple, il n'y a qu'une espèce oxydante et une réductrice, qui échangent un électron. L'équation de réaction chimique s'écrit alors :



On rencontre fréquemment ce cas de figure dans des cellules thermogalvaniques : le couple oxydant-réducteur le plus répandu dans la littérature étant celui du ferri/ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ([63], [130]).

À l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, un équilibre thermodynamique local nous permet d'écrire l'équilibre des potentiels électrochimique des particules participant à la réaction d'oxydoréduction :

$$\sum_j \lambda_j \tilde{\mu}_j + \mu_{e^-} = 0 \quad (2.78)$$

On remplace les potentiels électrochimiques par la somme de leur potentiel chimique et de leur potentiel électrique :

$$\sum_j \lambda_j \mu_j + z_j e V_{\text{int}} + \mu_{e^-} - e V_{\text{électrode}} = 0 \quad (2.79)$$

Il faut distinguer ici le potentiel électrique interne, dans le liquide, V_{int} , dont on a discuté à la partie précédente, du potentiel électrique $V_{\text{électrode}}$ de l'électrode.

Comme sur la figure 2.1, la tension mesurée aux bornes de la cellule thermogalvanique correspond à la différence entre les potentiels électriques de l'électrode chaude et de l'électrode froide. On soustrait les deux équations d'équilibre (2.79) et on isole la différence entre les potentiels des électrodes :

$$e \Delta V_{\text{électrode}} = \sum_j \lambda_j (\Delta \mu_j + z_j e \Delta V_{\text{int}}) + \Delta \mu_{e^-} \quad (2.80)$$

En regroupant les composantes chimiques et électriques :

$$e\Delta V_{\text{électrode}} = \sum_j \lambda_j \Delta\mu_j + e\Delta V_{\text{int}} \sum_j (\lambda_j z_j) + \Delta\mu_{e^-} \quad (2.81)$$

Or, $\sum_j (\lambda_j z_j) = 1$ puisqu'il y a conservation de la charge 2.76. De plus, d'après les développements de la partie précédente, la différence de potentiel électrique interne dans le liquide ΔV_{int} vaut $-Se_{\text{int}}\Delta T$ où ΔT est la différence de température entre les deux électrodes.

L'équation 2.81 devient alors :

$$e\Delta V_{\text{électrode}} = \sum_j \lambda_j \Delta\mu_j - e \cdot Se_{\text{int}}\Delta T + \Delta\mu_{e^-} \quad (2.82)$$

On suppose que la différence de potentiel chimique des électrons entre les deux électrodes est négligeable. Cela revient à considérer que le coefficient Seebeck du métal conducteur de l'électrode, de l'ordre du $\mu V/K$ est négligeable devant le coefficient Seebeck du liquide, de l'ordre du mV/K dans la majorité des cas.

On remarque également que $\sum_j \lambda_j \Delta\mu_j$ correspond à la différence entre l'enthalpie libre de réaction de Gibbs $\Delta_r G$ de chacune des électrodes.

Le coefficient Seebeck thermogalvanique Se défini par $Se = -\Delta V_{\text{électrodes}}/\Delta T$ vaut :

$$Se = -\frac{\Delta\Delta_r G}{e \cdot \Delta T} + Se_{\text{int}}^{\text{ini}} \quad (2.83)$$

On constate alors que le coefficient Seebeck du liquide est la somme de deux termes d'origine différente. Le premier terme lié au couple rédox, et aux mécanismes d'oxydo-réduction aux interfaces électrode/électrolyte à des températures différentes. Le second terme est lié au champ électrique interne et au mécanisme de thermodiffusion des espèces chargées par effet Soret. Comme pour le champ électrique interne, on va pouvoir exprimer analytiquement la valeur du coefficient Seebeck à l'état initial et à l'état stationnaire.

État initial

Pour exprimer le terme $\sum_j \lambda_j \Delta\mu_j$ à l'état initial, on exploite l'homogénéité de la solution : le gradient de concentration en chaque espèce est nul dans tout le système. Au premier ordre, pour des gradients de température pas trop élevés, on peut écrire :

$$\Delta\mu_j \approx \frac{\partial\mu_j}{\partial n_j} \Delta n_j + \frac{\partial\mu_j}{\partial T} \Delta T = \frac{\partial\mu_j}{\partial T} \Delta T = -S_j \Delta T \quad (2.84)$$

avec S_j l'entropie molaire partielle de l'espèce j .

On exprime alors le coefficient Seebeck initial :

$$Se^{\text{ini}} = \frac{1}{e} \sum_j \lambda_j S_j + Se_{\text{int}} \quad (2.85)$$

On finit de simplifier cette expression en remarquant que $\sum_j \lambda_j S_j = -\Delta_r S$ avec $\Delta_r S$ l'entropie de réaction. Le signe négatif vient du fait que les λ_j sont positifs pour les réactifs

et négatifs pour les produits dans la demi-réaction de réduction (équation 2.76), l'opposé de la convention de définition de l'entropie de réaction. On remplace également Se_{int} par sa valeur calculée 2.3.1 :

$$Se^{\text{ini}} = \frac{1}{e} \left(-\Delta_r S + \sum_{i=1}^p \frac{t_i \hat{S}_i}{\xi} \right) \quad (2.86)$$

État stationnaire

À l'état stationnaire, dit équilibre de Soret, les courants de particules sont nuls dans le système. Dans ce cas, le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_j$ s'écrit simplement à partir de l'équation 2.20 :

$$\vec{\nabla} \tilde{\mu}_j = -\overline{\overline{S}}_j \quad (2.87)$$

En décomposant le potentiel électrochimique en sa composante chimique et sa composante électrique, et en intégrant entre les deux électrodes, on trouve une expression pour le potentiel chimique :

$$\Delta\mu_j = z_j e Se_{\text{int}}^{\text{stat}} \Delta T - \overline{\overline{S}}_j \Delta T \quad (2.88)$$

On réécrit alors l'équation 2.81 avec l'expression obtenue pour le potentiel chimique :

$$e\Delta V_{\text{électrodes}} = \sum_j \lambda_j z_j (e \cdot Se_{\text{int}}^{\text{stat}} \Delta T) - \sum_j \lambda_j \overline{\overline{S}}_j \Delta T - e \cdot Se_{\text{int}}^{\text{stat}} \quad (2.89)$$

Comme on l'a remarqué au début de cette partie, la somme des $\lambda_j z_j$ vaut 1 par conservation de la charge. Les termes dépendant du coefficient Seebeck interne se simplifient. Une autre manière de voir ce résultat est de remarquer que le gradient de concentration qui s'est établi à l'état stationnaire vient écranter le champ électrique interne. On réécrit cette dernière équation en remplaçant l'entropie transportée $\overline{\overline{S}}_j$ par la somme de l'entropie de transfert d'Eastman \hat{S}_j et l'entropie partielle S_j :

$$e\Delta V_{\text{électrodes}} = - \left(\sum_j \lambda_j S_j + \sum_j \lambda_j \hat{S}_j \right) \quad (2.90)$$

La première somme est l'entropie de réaction. On peut alors exprimer le coefficient Seebeck stationnaire :

$$Se^{\text{stat}} = \frac{1}{e} \left(-\Delta S_{rc} + \sum_j \lambda_j \hat{S}_j \right) \quad (2.91)$$

Cette expression ressemble à celle obtenue pour le coefficient Seebeck initial. Le premier terme, l'entropie de réaction, est *a priori* identique à l'état initial et à l'état stationnaire. En réalité, il faut pour cela faire l'hypothèse que la force ionique à proximité des électrodes est identique. Dans le cas des liquides avec suspensions colloïdales, nous discuterons justement de l'impact de nanoparticules sur l'entropie de réaction.

Le second terme, bien qu'il mette en jeu dans les deux cas les entropies de transfert d'Eastman, ne somme pas sur les mêmes particules du système. Dans le premier cas, à l'état initial, la sommation s'effectue sur l'ensemble des particules, celles participant

aux réactions d'oxydoréduction, mais aussi et surtout les nanoparticules dans le cas des ferrofluides, dont l'entropie de transfert d'Eastman est particulièrement importante. A l'état stationnaire, une fois que toutes les particules ont "thermodiffusé", le gradient de concentration qui s'établit vient écranter le champ électrique interne et il ne reste que la contribution de l'entropie de transfert d'Eastman des particules participant à la réaction d'oxydoréduction. Or, les nanoparticules en suspension dans les liquides sont stabilisées et ne participent pas aux réactions d'oxydoréduction. Finalement, ce ne sont que les ions oxydants et réducteurs que l'on retrouve dans le second terme du coefficient Seebeck stationnaire. Ces ions de taille inférieure au nanomètre ont des entropies de transfert d'Eastman \hat{S} le plus souvent négligeable devant leur entropie partielle S qui intervient dans le terme de l'entropie standard de réaction.

Différence entre coefficients Seebeck initial et stationnaire

En supposant que l'entropie de réaction est identique entre l'état initial et stationnaire, la différence entre Seebeck initial et stationnaire s'écrit :

$$S e^{\text{stat}} - S e^{\text{ini}} = \frac{1}{e} \left(\sum_j \lambda_j \hat{S}_j - \sum_i \frac{t_i \hat{S}_i}{\xi_i} \right) \quad (2.92)$$

Nous précisons à nouveau que la première sommation sur j s'applique uniquement aux particules participant aux électrodes à une réaction d'oxydoréduction, tandis que la seconde somme s'applique à l'ensemble des particules chargées.

2.4 Conclusion sur l'expression du coefficient Seebeck

Dans le cadre de la thermodynamique hors-équilibre, et des équations de réciprocity de Onsager, nous avons pu écrire le flux de chaleur et le flux de particules induit par un gradient de température dans une cellule thermogalvanique.

Nous avons introduit l'entropie transportée $\bar{\bar{S}}$ comme étant la somme de l'entropie de transfert d'Eastman et de l'entropie partielle. Cela permet d'évaluer l'intensité de la thermodiffusion, ou effet Soret, subit par une particule sous un gradient de température. Pour des particules chargées, on relie ce déplacement à un champ électrique interne et à un coefficient Seebeck interne. On peut exprimer analytiquement la valeur de ce coefficient à l'état initial, quand la concentration en chaque espèce est homogène dans tout le système, et à l'état stationnaire, quand le flux de particules est nul :

$$S e_{\text{int}}^{\text{ini}} = \sum_{i=1}^p \frac{t_i \hat{S}_i}{\xi_i e} \quad (2.93)$$

$$S e_{\text{int}}^{\text{stat}} = \sum_{i=1}^p \frac{t_i \hat{S}_i}{\xi_i e} \quad (2.94)$$

À l'état stationnaire, on peut également exprimer le coefficient Soret :

$$S_T = \frac{\hat{S}}{k_B T} - \frac{\xi e}{k_B T} S e_{\text{int}}^{\text{stat}} \quad (2.95)$$

Aux bornes d'une cellule thermogalvanique fermée par deux électrodes portées à deux températures différentes, et en présence d'un couple rédox, les demi-réactions aux interfaces électrodes/électrolytes permettent de calculer la différence de potentiel entre les électrodes et de l'exprimer analytiquement dans les deux cas d'état initial et stationnaire :

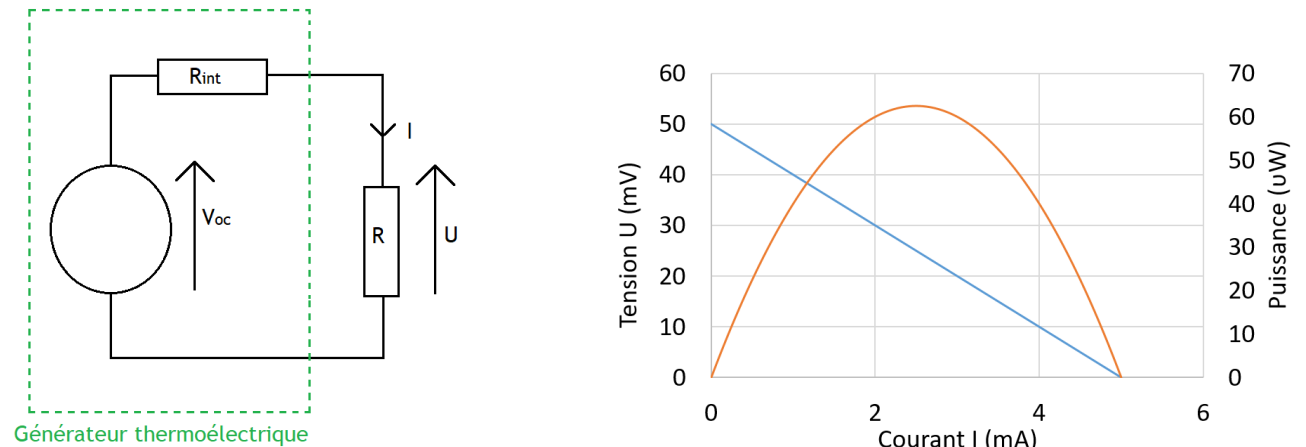
$$S e^{\text{ini}} = \frac{1}{e} \left(-\Delta S_{rc} + \sum_{i=1}^p \frac{t_i \hat{S}_i}{\xi} \right) \quad (2.96)$$

$$S e^{\text{stat}} = \frac{1}{e} \left(-\Delta S_{rc} + \sum_j \lambda_j \hat{S}_j \right) \quad (2.97)$$

2.5 Modèle électrique et chimique d'une cellule thermogalvanique

2.5.1 Introduction : le générateur thermoélectrique modélisé par un générateur de Thévenin

Dans ce chapitre, nous cherchons à modéliser le comportement électrique d'une cellule thermogalvanique lorsqu'elle est connectée à une charge résistive. Nous souhaitons connaître notamment sa caractéristique courant-tension. Le modèle le plus élémentaire pour décrire ce comportement est celui d'une réponse linéaire selon le circuit de Thévenin, caractérisée par une tension de circuit ouvert V_{oc} et une résistance interne de la cellule thermogalvanique R_{int} .



Modélisation électrique d'un générateur thermoélectrique par un circuit de Thévenin

Caractéristiques I-U et I-P pour $V_{oc} = 50\text{mV}$ et $R_{int} = 10\Omega$

FIGURE 2.2 – Générateur de Thévenin

Pour ce modèle linéaire la tension U en fonction du courant I s'écrit $U(I) = V_{oc} - R_{int} \cdot I$. La caractéristique courant-tension est dans ce cas une droite reliant les situations extrêmes de circuit ouvert (tension V_{oc} et courant nul) et de court-circuit (tension nulle

et courant $I_{sc} = V_{oc}/R_{int}$). En repartant des équations de bases pour la diffusion des espèces chimiques en solution et des équations électrochimiques pour décrire les réactions d'oxydoréduction aux interfaces électrodes/électrolytes, on aboutit à une caractéristique plus précise. Nous effectuons un certain nombre d'approximations et d'hypothèses (dont nous discuterons la pertinence) pour aboutir à une expression littérale de la tension en fonction du courant et de paramètres géométriques, physiques, thermiques et chimiques du système.

2.5.2 Conventions de notations utilisées et hypothèses

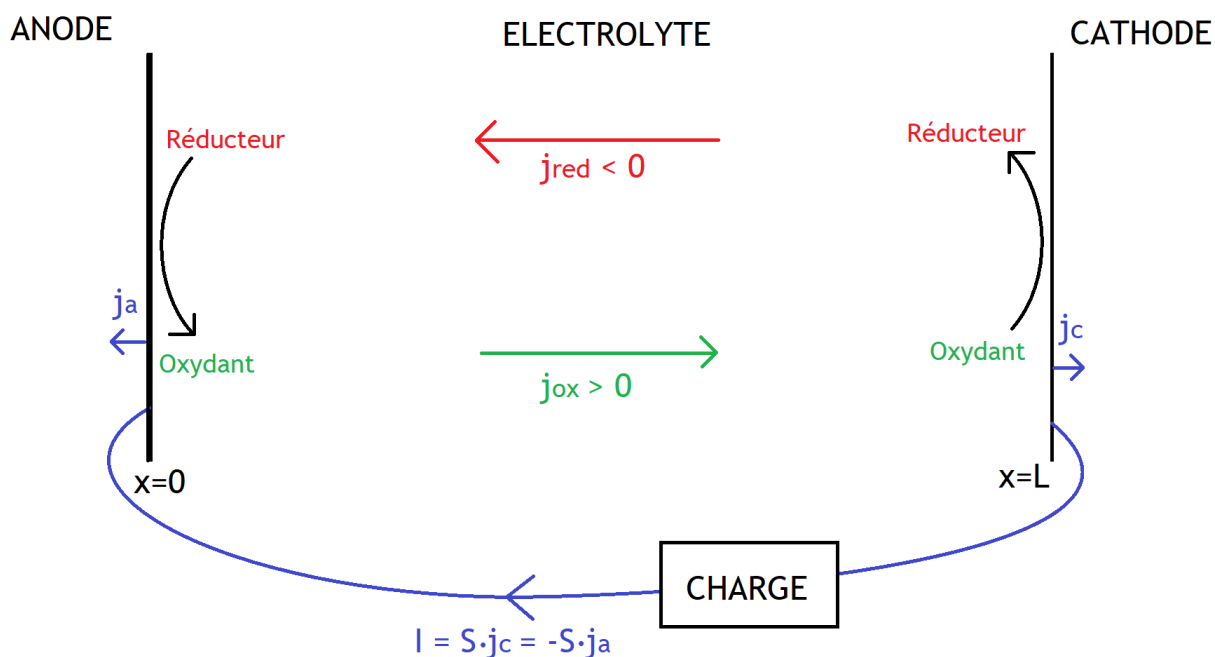


FIGURE 2.3 – Schéma du modèle 1D de cellule thermogalvanique

Le schéma de la cellule thermogalvanique et des notations est présenté figure 2.3.

Géométrie de la cellule : Deux électrodes identiques de surface \mathcal{S} sont placées parallèlement et en face à face, à une distance L l'une de l'autre. Elles sont à deux températures différentes.

Modèle électrochimique : Entre les deux électrodes, un électrolyte consiste en un solvant dans lequel un couple oxydant-réducteur de concentration totale C a été dissous en proportions égales (l'oxydant et le réducteur sont présents chacun en concentration $C/2$). Dans ce modèle, on considère que seule une réaction d'oxydo-réduction peut avoir lieu à l'interface électrode/électrolyte. L'électrolyte est considéré comme infiniment dilué. Les interactions ions-ions sont négligées. L'activité des espèces est égale à leur concentration.

La différence de température entre les deux électrodes induit par effet Seebeck une différence de potentiels électriques de telle sorte qu'on peut identifier chacune des deux

électrodes comme étant respectivement l'anode et la cathode (potentiels respectifs E_c et E_a , température T_c et T_a). On note que suivant le signe du coefficient Seebeck, la cathode et l'anode peuvent chacune être l'électrode la plus chaude ou la plus froide. Les échanges électroniques entre électrodes et électrolyte sont modélisés par le modèle de Butler-Volmer [21]. Les vitesses de réaction suivent une loi d'Arrhenius caractérisée par le coefficient de vitesse k^o , la température standard T^o (choisie selon la réaction étudiée) et l'énergie d'activation E_x . Une charge résistive relie les deux électrodes et permet la circulation du courant. La continuité du courant électrique est assurée par un flux des espèces chargées en solution : le réducteur est consommé à l'anode et produit à la cathode. En circuit ouvert, $E_a = E_a^o$, $E_c = E_c^o$ et $E_c - E_a = V_{oc} = |Se \cdot (T_c - T_a)|$

Modèle 1D : Toutes les grandeurs dans l'électrolyte ne dépendent que d'une dimension, celle de l'axe normal aux électrodes. On construit alors un repère avec un axe x normal aux électrodes, tel que l'anode soit en $x = 0$ et la cathode en $x = L$.

Transfert de masse : On suppose pour ce modèle résolu analytiquement que le déplacement des espèces chimiques en solution est uniquement diffusif et modélisé par une loi de Fick caractérisée par le coefficient de diffusion D . En particulier, la thermodiffusion (effet Ludwig-Soret), la migration sous un gradient de potentiel électrostatique des espèces chargées, la convection ainsi que la gravitation sont négligées.

Coefficient de diffusion : Pour pouvoir intégrer les équations de diffusions des ions dans l'électrolyte, on suppose que le coefficient de diffusion est uniforme. Cela revient à considérer que les variations de température sont faibles, c'est à dire que la différence de température entre l'anode et la cathode $T_a - T_c$ est relativement faible. Cette approximation est nécessaire pour aboutir à une expression littérale de la caractéristique courant-tension. Nous discuterons par la suite plus en détails de la relation entre diffusion et température dans la partie 2.5.8.

2.5.3 Bilan de matière

On suppose que l'oxydant et le réducteur se déplacent uniquement par diffusion (loi de Fick). On se place également en régime permanent où la concentration est constante en fonction du temps. On effectue un bilan de matière dans l'électrolyte dans un volume entre x et $x + dx$, pendant dt :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V [\text{ox}] dV + \int_{\delta V} \vec{j}_{ox} \cdot \vec{n} d\mathcal{S} = 0 \quad (2.98)$$

D'après la loi de Fick,

$$\vec{j}_{ox} = -D \vec{\nabla} [\text{ox}] \quad (2.99)$$

L'équation de conservation devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V [\text{ox}] dV - D \int_{\delta V} \vec{\nabla} [\text{ox}] \cdot \vec{n} d\mathcal{S} = 0 \quad (2.100)$$

Au premier ordre la concentration en oxydant dans le volume entre x et $x + dx$ est constante. De plus d'après les conventions de sens du flux $\vec{\nabla} [\text{ox}] \cdot \vec{n} = -\frac{\partial [\text{ox}]}{\partial x}$ pour la surface

$\mathcal{S}(x)$ (le vecteur normal à la surface est dans le sens des x décroissants) et $\vec{\nabla}[\text{ox}].\vec{n} = \frac{\partial[\text{ox}]}{\partial x}$ pour la surface $\mathcal{S}(x + dx)$:

$$\mathcal{S} \frac{d[\text{ox}]}{dt} - D \int_{\mathcal{S}(x)} \frac{\partial[\text{ox}]}{\partial x} d\mathcal{S} + D \int_{\mathcal{S}(x+dx)} \frac{\partial[\text{ox}]}{\partial x} d\mathcal{S} \quad (2.101)$$

Ces grandeurs ne dépendent également que de x donc :

$$\mathcal{S} dx \frac{d[\text{ox}]}{dt} - D \mathcal{S} \frac{\partial[\text{ox}]}{\partial x}(x + dx) + D \mathcal{S} \frac{\partial[\text{ox}]}{\partial x}(x) \quad (2.102)$$

Un développement limité au premier ordre donne finalement :

$$\frac{d[\text{ox}]}{dt} - D \frac{\partial^2[\text{ox}]}{\partial x^2} = 0 \quad (2.103)$$

En régime permanent, la concentration en oxydant et en réducteur est constante en fonction du temps, donc on obtient le premier résultat :

$$\frac{\partial^2[\text{ox}]}{\partial x^2} = \frac{\partial^2[\text{red}]}{\partial x^2} = 0 \quad (2.104)$$

Au niveau des électrodes, il peut y avoir production ou consommation d'oxydant ou de réducteur selon l'avancement de la réaction d'oxydo-réduction. Cette production ou consommation vient ajouter un terme au bilan de matière.

A l'anode, le courant de Faraday surfacique j_a est l'opposé de l'avancement par unité de surface de la demi-réaction $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + e^-$, et multiplié par la constante de Faraday.

On effectue un bilan de matière entre 0 et dx :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V [\text{ox}] dV - D \int_{\mathcal{S}(dx)} \vec{\nabla}[\text{ox}].\vec{n} d\mathcal{S} = \frac{1}{F} \int_{\mathcal{S}(0)} j_a d\mathcal{S} \quad (2.105)$$

$$\mathcal{S} dx \frac{d[\text{ox}]}{dt} - D \mathcal{S} \frac{\partial[\text{ox}]}{\partial x}(dx) = \frac{\mathcal{S}}{F} j_a \quad (2.106)$$

En faisant tendre dx vers 0, on en déduit le gradient de concentration en oxydant et en réducteur partout dans la solution :

$$-D \frac{\partial[\text{ox}]}{\partial x} = -D \frac{\partial[\text{ox}]}{\partial x}(0) = \frac{j_a}{F} \quad (2.107)$$

et

$$D \frac{\partial[\text{red}]}{\partial x} = D \frac{\partial[\text{red}]}{\partial x}(0) = \frac{j_a}{F} \quad (2.108)$$

D'après l'équation 2.104, le gradient de concentration est constant dans la solution. En particulier, partout dans l'électrolyte, la somme de la concentration en oxydant et en réducteur est constante :

$$\frac{\partial([\text{ox}] + [\text{red}])}{\partial x} = \frac{\partial([\text{ox}] + [\text{red}])}{\partial x}(0) = 0 \quad (2.109)$$

En intégrant selon x , cette somme vaut C , la concentration globale en couple rédox.

$$[\text{ox}] + [\text{red}] = cte = C \quad (2.110)$$

Notons $[\text{ox}]_a = (C + \Delta C)/2$ la concentration en oxydant à l'anode, en $x = 0$.

ΔC représente alors l'écart entre $[\text{ox}]$ à l'anode et la concentration moyenne dans l'électrolyte $C/2$. Cet écart est induit par l'avancement de la demi-réaction d'oxydoréduction à l'électrode. Le gradient de $[\text{ox}]$ par rapport à x étant constant et la moyenne de $[\text{ox}]$ valant $C/2$, on obtient $[\text{ox}]_c = (C - \Delta C)/2$. On obtient également $[\text{red}]_a = (C - \Delta C)/2$ et $[\text{red}]_c = (C + \Delta C)/2$

A l'équilibre, en régime permanent, le courant ionique circulant entre anode et cathode est égal au courant électrique circulant dans la charge résistive. Cela nous permet d'exprimer ΔC en fonction du courant I . D'une part :

$$-D \frac{\partial[\text{ox}]}{\partial x} = \frac{j_a}{F} = -\frac{I}{F \cdot \mathcal{L}} \quad (2.111)$$

D'autre part :

$$\frac{\partial[\text{ox}]}{\partial x} = \frac{[\text{ox}]_c - [\text{ox}]_a}{L} = \frac{\Delta C}{L} \quad (2.112)$$

On peut alors déduire

$$\Delta C = \frac{I \cdot L}{F \cdot \mathcal{L} \cdot D} \quad (2.113)$$

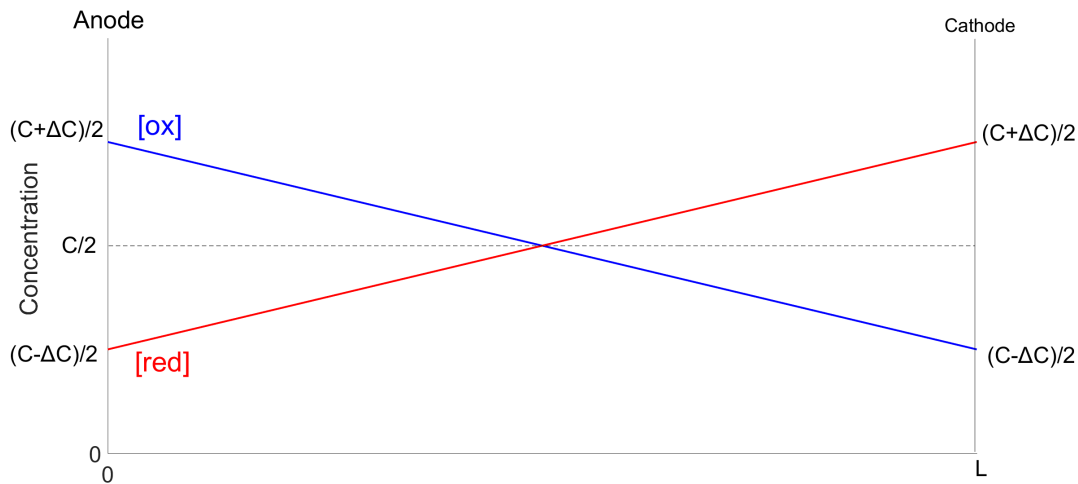


FIGURE 2.4 – Profil de concentration en couple rédox dans la cellule thermogalvanique à l'état stationnaire

2.5.4 Concentration aux électrodes, courant de Faraday et potentiels

Dans notre convention, lorsque j est positif, les électrons vont de l'électrode vers l'électrolyte, donc il y a réduction. Le courant j est positif à la cathode et négatif à l'anode.

En cinétique électrochimique, on peut traiter une étape élémentaire de transfert de charge en suivant le modèle de Butler-Volmer ([21],[127]). La loi de vitesse relie les courant de Faraday j_a et j_c aux concentrations en oxydant et réducteur [ox] et [red] et potentiel de l'électrode E_a et E_c . Comme [ox] et [red] sont différentes (figure 2.4), c'est l'équation de Butler-Volmer étendue qui décrit cette vitesse de réaction :

$$j_{a,c} = Fk^o \exp\left(\frac{E_x}{k_B} \left(\frac{1}{T^o} - \frac{1}{T_{a,c}}\right)\right) \left([\text{ox}]_{a,c} \exp\frac{-e(E_{a,c} - E_{a,c}^o)}{2k_B T_{a,c}} - [\text{red}]_{a,c} \exp\frac{e(E_{a,c} - E_{a,c}^o)}{2k_B T_{a,c}} \right) \quad (2.114)$$

La vitesse de réaction k est exprimée par la loi d'Arrhénius. Cette expression correspond au cas où les coefficients de transfert de charge de réduction α_c et d'oxydation α_a (ou facteurs de symétries) ([34]) sont égaux ($\alpha_a = \alpha_c = 1/2$)

Remarque 1 : On peut numériquement résoudre les équations suivantes en distinguant ces deux coefficients α_a et α_c , $\alpha_a + \alpha_c = 1$ mais on ne parvient pas à une expression littérale de la caractéristique courant-tension à laquelle on aboutira dans ce chapitre.

Remarque 2 : En circuit ouvert, $j_a = j_c = 0$; on retrouve l'équation de Nernst pour un échange simple d'électron, à partir de l'équation de Butler-Volmer étendue :

$$0 = [\text{ox}]_{a,c} \exp\frac{-e(E_{a,c} - E_{a,c}^o)}{2k_B T_{a,c}} - [\text{red}]_{a,c} \exp\frac{e(E_{a,c} - E_{a,c}^o)}{2k_B T_{a,c}} \quad (2.115)$$

soit en passant au logarithme

$$\ln([\text{ox}]_{a,c}) - \frac{e(E_{a,c} - E_{a,c}^o)}{2k_B T_{a,c}} = \ln([\text{red}]_{a,c}) + \frac{e(E_{a,c} - E_{a,c}^o)}{2k_B T_{a,c}} \quad (2.116)$$

soit

$$E_{a,c} = E_{a,c}^o + \frac{k_B T_{a,c}}{e} \ln\left(\frac{[\text{ox}]_{a,c}}{[\text{red}]_{a,c}}\right) \quad (2.117)$$

2.5.5 Caractéristique courant-tension

Pour simplifier les calculs, on suppose que la vitesse de réaction à la cathode et à l'anode sont égales. On note que cette approximation est à prendre avec précaution. En effet, pour une cellule thermogalvanique, le courant et la tension sont générées par une différence de température entre les deux électrodes. Cette différence de température induit une différence dans les vitesses de réaction par la loi d'Arrhenius, ignorée dans le cas où ΔT est petit. Le terme $k = k^o \exp\left(\frac{E_x}{k_B} (1/T^o - 1/T_{a,c})\right)$ est constant dans la gamme de températures T_a, T_c .

On remplace les valeurs de concentration de l'oxydant et du réducteur au niveau des électrodes par les concentrations obtenues partie 2.5.3; à l'anode :

$$j_a = Fk \left(\frac{C + \Delta C}{2} \exp\frac{-e(E_a - E_a^o)}{2k_B T_a} - \frac{C - \Delta C}{2} \exp\frac{e(E_a - E_a^o)}{2k_B T_a} \right) \quad (2.118)$$

$$j_a = Fk \left(\Delta C \cosh \frac{e(E_a - E_a^o)}{2k_B T_a} - C \sinh \frac{e(E_a - E_a^o)}{2k_B T_a} \right) \quad (2.119)$$

De même, à la cathode :

$$j_c = Fk \left(-\Delta C \cosh \frac{e(E_c - E_c^o)}{2k_B T_c} - C \sinh \frac{e(E_c - E_c^o)}{2k_B T_c} \right) \quad (2.120)$$

Par construction, on a toujours $C > \Delta C$ donc on peut définir $\Theta = \operatorname{argsinh} \left(\frac{\Delta C}{\sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right)$, de telle sorte que $\Delta C = \sqrt{C^2 - \Delta C^2} \sinh \Theta$ et $C = \sqrt{C^2 - \Delta C^2} \cosh \Theta$.

On peut alors réécrire les équations avec une formule d'addition :

$$j_a = -FK \sqrt{C^2 - \Delta C^2} \sinh \left(\frac{e(E_a - E_a^o)}{2k_B T_a} - \Theta \right) \quad (2.121)$$

$$j_c = FK \sqrt{C^2 - \Delta C^2} \sinh \left(\frac{e(E_c^o - E_c)}{2k_B T_c} - \Theta \right) \quad (2.122)$$

j_a et j_c s'expriment en fonction du courant. Le courant entrant à l'anode est l'opposé du courant sortant à la cathode :

$$I = \mathcal{S} j_c = -\mathcal{S} j_a \quad (2.123)$$

On peut alors exprimer les potentiels en fonction du courant en effectuant une combinaison linéaire des équations 2.121 et 2.122 :

$$2k_B \left(T_c \operatorname{argsinh} \frac{(2.122)}{FK \sqrt{C^2 - \Delta C^2}} - T_a \operatorname{argsinh} \frac{(2.121)}{FK \sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right)$$

On obtient alors :

$$2k_B(T_a + T_c) \operatorname{argsinh} \left(\frac{I}{\mathcal{S} k F \sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right) = e(E_c^o - E_c + E_a - E_a^o) - \Theta(2k_B(T_a + T_c)) \quad (2.124)$$

$E_a = E_a^o$ et $E_c = E_c^o$ quand le courant est nul. Donc $E_c^o - E_a^o = V_{oc}$ la tension de circuit ouvert.

On obtient finalement la caractéristique courant-tension d'une cellule thermogalvanique :

$$V_{oc} - U = \frac{2k_B(T_a + T_c)}{e} \left(\operatorname{argsinh} \left(\frac{I}{\mathcal{S} k F \sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right) + \operatorname{argsinh} \left(\frac{\Delta C}{\sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right) \right) \quad (2.125)$$

avec $\Delta C = \frac{LI}{FSD}$ et $\Theta = \operatorname{argsinh} \left(\frac{\Delta C}{\sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right)$

On a relié la tension U avec le courant I.

Remarque : On a fait au début de cette section l'approximation $k_a = k_c = k$. Les mêmes calculs sans faire cette approximation aboutissent à l'expression suivante :

$$V_{oc} - U = \frac{2k_B}{e} \left[T_a \cdot \operatorname{argsinh} \left(\frac{I}{\mathcal{S} k_a F \sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right) + T_c \cdot \operatorname{argsinh} \left(\frac{I}{\mathcal{S} k_c F \sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right) + (T_a + T_c) \cdot \operatorname{argsinh} \left(\frac{\Delta C}{\sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right) \right] \quad (2.126)$$

2.5.6 Exemple d'application numérique

\mathcal{S}	C	L	D	k	V_{oc}
1cm ²	0,1M	1cm	10 ⁻⁹ m ² /s	10 ⁻⁵ m/s	100mV

TABLE 2.1 – Valeurs numériques pour l'application numérique

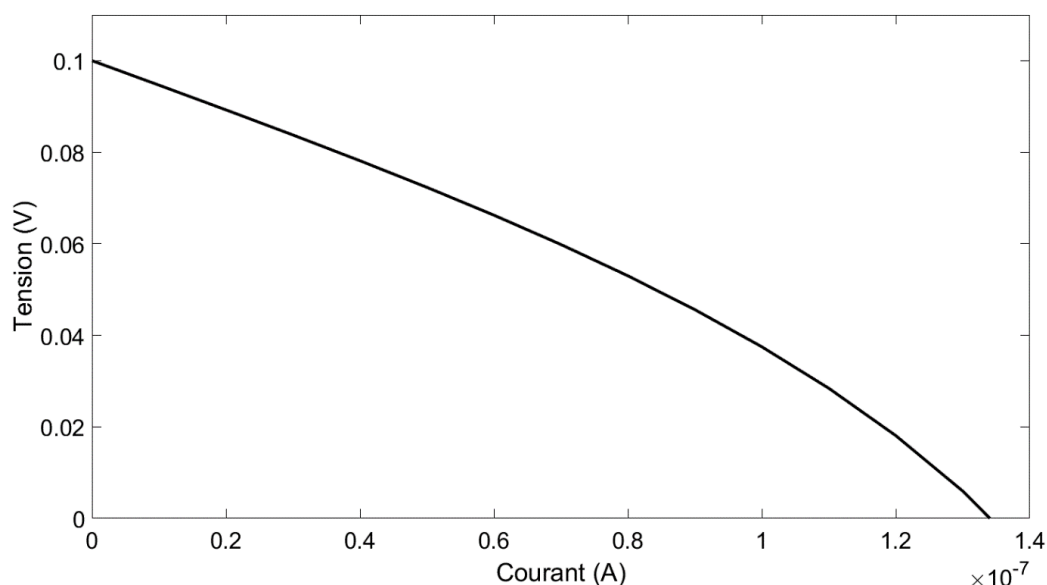


FIGURE 2.5 – Application numérique du modèle de cellule thermogalvanique

2.5.7 Linéarisation des équations

Pour des courants faibles, on peut linéariser la caractéristique courant-tension d'une cellule thermogalvanique pour retrouver une relation linéaire entre courant et tension comme pour le circuit de Thévenin présenté paragraphe 2.5.1. Les deux termes à linéariser sont les deux contributions en $\operatorname{argsinh}$. Pour $I \ll F \cdot \mathcal{S} \cdot D \cdot C/L$ (courant de diffusion) et pour $I \ll F \cdot k \cdot \mathcal{S} \cdot C$ (réactions d'oxydo-réduction) on a respectivement :

$$\Delta C \ll C$$

donc au premier ordre

$$\frac{\Delta C}{\sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \approx \frac{L \cdot I}{F \cdot \mathcal{S} \cdot C \cdot D} \quad (2.127)$$

ainsi que

$$\frac{I}{\mathcal{S} \cdot k \cdot F \sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \approx \frac{I}{\mathcal{S} \cdot k \cdot F \cdot C} \quad (2.128)$$

L'équation linéarisée de la caractéristique courant-tension 2.125 est alors :

$$V_{oc} - U = \frac{2k_B(T_a + T_c)}{e} \left(\frac{I}{F \cdot \mathcal{S} \cdot C \cdot k} + \frac{L \cdot I}{F \cdot \mathcal{S} \cdot C \cdot D} \right) \quad (2.129)$$

$$V_{oc} - U = \frac{2k_B(T_a + T_c)}{eF \cdot \mathcal{S} \cdot C} \left(\frac{1}{k} + \frac{L}{D} \right) \cdot I \quad (2.130)$$

On observe bien une caractéristique courant-tension semblable au modèle linéaire le plus élémentaire de générateur thermogalvanique avec l'apparition d'une résistance interne apparente :

$$R_{apparent} = \frac{2k_B \cdot (T_a + T_c)}{eF \cdot \mathcal{S} \cdot C} \left(\frac{1}{k} + \frac{L}{D} \right) \quad (2.131)$$

Remarque : Si l'on fait la distinction entre les vitesses de réaction k_a et k_c , l'équation linéarisée est alors

$$V_{oc} - U = \frac{2k_B}{eF \cdot \mathcal{S} \cdot C} \left(\frac{T_a}{k_a} + \frac{T_c}{k_c} + \frac{L \cdot (T_a + T_c)}{D} \right) \cdot I \quad (2.132)$$

2.5.8 Discussion

Résistance apparente : La linéarisation de la caractéristique courant-tension fait apparaître deux contributions dans la résistance apparente à l'équation 2.131 :

-Le terme L/D correspond au transport des ions et des charges entre la cathode et l'anode. Cette contribution est proportionnelle à la distance entre les deux électrodes L , et inversement proportionnelle avec \mathcal{S} (en préfacteur). On retrouve ainsi logiquement les mêmes paramètres géométriques que pour le calcul d'une résistance à partir de la résistivité :

$$R_i = \rho \frac{L}{\mathcal{S}} \quad (2.133)$$

-Le terme $1/k$ correspond à la résistance de transfert de charge. Cette contribution est logiquement inversement proportionnelle au coefficient de vitesse. Cette contribution devient nulle pour une électrode idéalement non-polarisable.

On peut également identifier ces deux contributions dans la forme générale non linéarisée de la caractéristique courant-tension (équation 2.125) : la résistance de transfert de charge dans le premier terme $\operatorname{argsinh} \left(\frac{I}{\mathcal{S} k F \sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right)$ et la résistance de transport de charge dans l'électrolyte due à la diffusion dans le second terme $\operatorname{argsinh} \left(\frac{\Delta C}{\sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right)$. On note néanmoins qu'il y a un couplage entre les deux contributions contrairement à la forme linéarisée avec la présence de ΔC dans le premier facteur.

Influence de la température : On peut constater de façon surprenante que la résistance apparente semble augmenter avec la température. On sait pourtant expérimentalement qu'une augmentation de la température a au contraire tendance à augmenter le courant, notamment pour les électrolytes dont la viscosité diminue avec la température.

La température est en fait présente dans les deux contributions, dans les termes $1/k$ et L/D . La vitesse de réaction k augmente avec la température si elle suit une loi d'Arrhenius. Le coefficient de diffusion augmente lui aussi avec la température. Pour l'étudier on décrit le coefficient de diffusion D par une loi de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad (2.134)$$

avec r le rayon équivalent de la particule, et η la viscosité dynamique de l'électrolyte. Le facteur température au numérateur de la loi de Stokes-Einstein vient s'annuler avec le même facteur dans la formule pour la résistance équivalente 2.131. Malgré le fait que ses deux facteurs se compensent, la contribution du transport de matière dans la résistance apparente dépend toujours de la température par η . Ainsi, lorsque la température augmente, la viscosité dynamique diminue donc la résistance apparente diminue aussi et le courant thermogalvanique généré augmente.

Puissance maximale : En première approximation, si l'on considère la résistance apparente comme constante sur une certaine gamme de température, on peut exprimer la puissance maximale P_{max} . De manière identique au modèle de Thévenin, P_{max} est le maximum de $U \cdot I$, soit le maximum de $(V_{oc} - R_{apparent} \cdot I) \cdot I$ (figure 2.2). Ce maximum est atteint pour $U = V_{oc}/2$ et vaut :

$$P_{max} = \frac{V_{oc}^2}{4 \cdot R_{apparent}} \quad (2.135)$$

On peut noter que V_{oc} est proportionnel à la différence de température $V_{oc} = -Se \cdot \Delta T$. Ainsi, la puissance maximale varie en première approximation avec le carré de ΔT . Pour comparer les puissances maximales obtenues dans diverses conditions de température, il est commun d'exprimer la puissance maximale sous sa forme divisée par $(\Delta T)^2$.

2.5.9 Limites du modèle

Pour aboutir à une expression analytique de la relation $U(I)$, nous avons dû faire des hypothèses qui peuvent limiter le champ de validité du modèle :

Modèle 1D : Un modèle 1D ne permet pas de prendre en compte les phénomènes de bord (diffusion des espèces, réactions chimiques,...).

Prise en compte de la convection : Dans une cellule thermogalvanique, les déplacements des espèces ioniques sont souvent influencés par la convection selon la position de la source chaude. Les modèles 3D et la prise en compte de la convection peuvent être effectués par des simulations numériques, par exemple avec un logiciel numérique pour combiner les équations de la mécanique des fluides, un modèle thermique, électrique et chimique (voir par exemple, Salazar et al.[115]).

Migration : Dans le volume (*bulk*), le potentiel électrique des électrodes est complètement écranté, le champ électrique interne est négligé (voir paragraphe 2.3.2), ainsi que la migration des espèces chargées. Cependant, la migration n'est pas négligeable dans la couche de diffusion à l'interface liquide/électrode.

Modèle chimique : La cinétique électrochimique aux électrodes est ici modélisée par la relation de Butler-Volmer. Cette relation n'est pas valable dans les cas où il y a un transfert de deux électrons ou plus ou si la réaction s'effectue en plusieurs étapes [30][157].

Chapitre 3

Entropie standard de réaction d'un couple rédox en solution et coefficient Seebeck

3.1 Introduction

En vue d'obtenir des liquides thermoélectriques performants, il est fondamental d'identifier les électrolytes les plus prometteurs, et notamment des liquides susceptibles de présenter des coefficients Seebeck importants. Dans l'ensemble de ce chapitre, les molécules et ions mis en jeu sont de petite taille, et l'effet de thermodiffusion sur le coefficient Seebeck sera négligé. Dans le cas du phénomène thermogalvanique, nous avons vu au chapitre précédent que la différence de potentiel observée entre le côté chaud et le côté froid d'un électrolyte est reliée à l'entropie standard de réaction du couple rédox :

$$Se = -\frac{\Delta S_{rc}^o}{n \cdot F} \quad (3.1)$$

avec Se le coefficient Seebeck de l'électrolyte (en V/K), ΔS_{rc}^o l'entropie standard de réaction (en J/mol/K), n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction d'oxydoréduction, et F la constante de Faraday (en C/mol). Toutes les particules mises en jeu dans ce chapitre seront de petite taille (inférieure au nanomètre) et les entropies de transfert d'Eastman pour des molécules de cette taille sont négligeables par rapport à ΔS_{rc}^o . Dans ce chapitre nous nous intéressons donc plus précisément à l'entropie standard de réaction d'un couple rédox, pour identifier les propriétés des liquides amenant à des plus grandes entropies standards de réactions.

Dans un premier temps, nous présenterons le modèle de Born [13], un cadre théorique qui prédit l'enthalpie et l'entropie standard de réaction d'un couple rédox, dissous dans un solvant considéré comme un milieu continu et caractérisé par sa constante diélectrique ϵ . La formation d'une couche de solvation autour du réducteur et de l'oxydant n'est pas prise en compte dans ce modèle. Comme nous le verrons, cette couche a pourtant un impact significatif sur ΔS_{rc}^o , si bien que le solvant ne peut-être considéré uniquement comme un milieu continu.

Ce modèle sera ensuite appliqué pour analyser des mesures de coefficient Seebeck du couple rédox du cobalt(III/II) tris(bipyridine) $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dans 8 solvants organiques différents. Pour ce couple rédox, le coefficient Seebeck dépend très fortement du choix du solvant, comme l'avait déjà observé Hupp et Weaver pour d'autres couples rédox de même structure moléculaire [51]. Plus récemment, le groupe de T. Abraham, D. MacFarlane et J. Pringle a observé des coefficients Seebeck importants de 1,5 à 2,2mV/K pour le cobalt(III/II) tris(bipyridyl) dans différents solvants et liquides ioniques [102], [112], [120], [147], [153]. Ces travaux font de ce couple rédox $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ un bon candidat pour être utilisé dans des cellules thermoélectriques. Nous remarquerons que la contribution de la couche de solvatation à l'entropie standard de réaction est du même ordre de grandeur que celle estimée par le modèle de Born. Nous l'estimerons finalement empiriquement en caractérisant le solvant par sa polarité.

Dans un troisième temps, nous mesurerons le coefficient Seebeck du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dans des mélanges liquide ionique / solvant organique. Nous souhaitons en effet savoir s'il est possible de combiner les bonnes propriétés de ce solvant organique avec celles de liquides ioniques (forte conductivité, stabilité à l'état liquide sur une large gamme de température). Cette approche est aussi motivée par les récents travaux de Duan et al. [143] et Nandal et al. [163]. Ils ont montré qu'il est possible de considérablement augmenter le coefficient Seebeck par l'ajout d'additifs aux électrolytes. Ils observent une augmentation du coefficient Seebeck du couple du ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ dans l'eau de 1,4mV/K à 4,2mV/K grâce à l'ajout de guanidinium et de carbamide à une concentration respective de 2,6 et 20 mol/L. Nous compléterons par des mesures de spectroscopie Raman pour mettre en évidence les formations de couches de solvatation autour des ions cobalt (les formes oxydées et réduites du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ se solvatent-elles préférentiellement autour de molécules de carbonate de propylène (neutre) ou d'anions du liquide ionique dans ces mélanges?). Ces mesures ont été effectuées au laboratoire Electrochemical Energy Lab du MIT avec Botao Huang dans le cadre d'une collaboration (06/2019, projet MIT-France).

Enfin, nous étudierons pour ces mélanges les caractéristiques courant-tension I-U et courant-puissance I-P de la cellule thermogalvanique portées à des températures différentes. Il s'agira d'observer s'il est possible d'optimiser les propriétés des liquides ioniques (forte conductivité électrique, stabilité à haute température, faible volatilité, important coefficient Seebeck...) avec celles de solvants organiques (faible viscosité) en mélangeant ces deux liquides.

3.2 Modèle de Born

3.2.1 Présentation du modèle

Dans cette partie, nous présentons l'approche développée par Born en 1920 [13] pour calculer les grandeurs thermodynamiques de solvatation d'un ion chargé en solution. Son approche est non-locale : le solvant est considéré comme un milieu continu caractérisé par sa constante diélectrique ϵ_r . L'ion est quant à lui modélisé par une sphère dure chargée de rayon R et de charge $z \cdot e$ avec e la charge élémentaire et z le nombre de charges de l'ion considéré (z est un entier relatif). D'après ces hypothèses, le modèle de Born

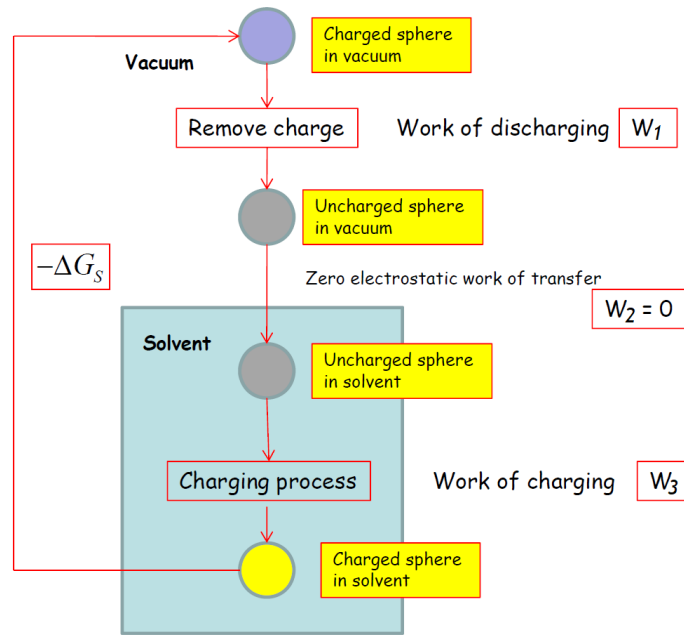


FIGURE 3.1 – Cycle thermodynamique de solvation d’une sphère chargée dans un milieu continu de constante diélectrique ϵ , reproduit d’après [104]

suppose que la charge de l’ion est l’unique responsable des interactions entre l’ion et le solvant, autrement dit les interactions ion-solvant sont uniquement électrostatiques. Cette approche simple permet d’aboutir à l’expression de ΔG_s , ΔH_s et ΔS_s , respectivement énergie libre de Gibbs de solvation, enthalpie de solvation et entropie de solvation, avec un minimum de paramètres caractéristiques du solvant. Ces trois grandeurs sont reliées par les relations thermodynamiques suivantes :

$$\Delta S_s = \frac{\partial \Delta G_s}{\partial T} \quad (3.2)$$

$$\Delta H_s = \Delta G_s + T \Delta S_s \quad (3.3)$$

Le calcul de l’énergie de Gibbs de solvation revient à répondre à la question : quel est le travail nécessaire pour transporter un ion du vide dans le solvant ? Considérons pour répondre à cette question le cycle thermodynamique suivant [35]

1. L’ion (ou la sphère chargée) est d’abord considéré dans le vide, et le travail W_1 est fourni pour extraire la charge $z \cdot e$ de la sphère.
2. Cette sphère non chargée est insérée dans le solvant. D’après les hypothèses, cette étape thermodynamique implique un travail nul $W_2 = 0$ puisque seule la charge entraîne une interaction entre l’ion et le solvant.
3. La sphère à l’intérieur du solvant est chargée de nouveau jusqu’à sa valeur initiale $z \cdot e$. On associe le travail de charge W_3 à cette étape.
4. Enfin, l’ion en solution est transféré du solvant vers le vide. Étant donné que processus est l’opposé de celui qui définit l’énergie de Gibbs de solvation, le travail associé à cette étape vaut donc $-\Delta G_s$. Cette dernière étape termine le cycle thermodynamique puisque l’on revient à l’état initial.

La somme de tous les travaux associés à chaque étape du cycle est nulle, et l'on a alors :

$$W_1 + W_2 + W_3 - \Delta G_s = 0 \quad (3.4)$$

ou encore

$$\begin{array}{c} \text{Travail de décharge} \\ \text{de l'ion dans le vide} \end{array} + 0 + \begin{array}{c} \text{Travail de charge} \\ \text{de l'ion dans le solvant} \end{array} - \Delta G_s = 0$$

Soit

$$\Delta G_s = \begin{array}{c} \text{Travail de décharge} \\ \text{de l'ion dans le vide} \end{array} + \begin{array}{c} \text{Travail de charge} \\ \text{de l'ion dans le solvant} \end{array} \quad (3.5)$$

On évalue maintenant le travail effectué pour charger une sphère de rayon R d'une charge $q = 0$ à une charge $q = z \cdot e$. Dans le cas d'une sphère chargée, le potentiel électrique $\phi(r)$ à une distance r de la sphère correspond au travail de transport d'une unité de charge positive de l'infini jusqu'à une distance r . Ce travail provient de la force électrique exercée par la sphère sur la charge transportée. C'est à dire :

$$\phi(r') = - \int_{\infty}^{r'} E(r) dr = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^{r'} \frac{q}{r^2} dr = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r'} \quad (3.6)$$

En particulier, à la surface de la sphère en $r' = R$,

$$\phi(R) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (3.7)$$

Le travail de transport d'une charge est donné par le produit du potentiel et de la valeur de cette charge. Il faut cependant remarquer que le potentiel dépend de la charge déjà présente sur la sphère. Plus on charge la sphère, plus il est difficile de la charger davantage. On calcule alors le travail nécessaire pour charger la sphère dans le vide d'une charge $z \cdot e$ par intervalles de charge élémentaire dq :

$$W_c = \int_0^{z \cdot e} \phi(r = R) dq = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{z \cdot e} \frac{q}{R} dq = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{(z \cdot e)^2}{2R} \right) \quad (3.8)$$

On peut alors en déduire directement les valeurs du travail W_1 et W_3 grâce aux deux remarques suivantes :

- Le travail pour décharger une sphère est l'opposé du travail pour la charger dans le vide donc

$$W_1 = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{(z \cdot e)^2}{2R} \right) \quad (3.9)$$

- Le travail de charge de la sphère lorsqu'elle est présente dans le solvant est seulement modifié par la constante diélectrique du milieu ϵ_r :

$$W_3 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{(z \cdot e)^2}{2R} \right) \quad (3.10)$$

On peut alors calculer l'énergie libre de Gibbs ΔG_s de solvation dans le cadre du modèle de Born en remplaçant les termes de l'équation 3.5 par leurs expressions respectives. On l'exprime par moles d'ions dissous en multipliant le résultat par ion par le nombre d'Avogadro N_A .

$$\Delta G_s = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{z^2 e^2}{2R} \right) \left[1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right] \quad (3.11)$$

L'entropie de solvation ΔS_s est calculée à partir de ΔG_s par la relation 3.2 soit

$$\Delta S_s = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e^2}{2R} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \quad (3.12)$$

On peut également calculer l'enthalpie de solvation d'après 3.3 soit

$$\Delta H_s = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} - \frac{T}{\epsilon_r^2} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right) \quad (3.13)$$

3.2.2 De l'entropie de solvation à l'entropie standard de réaction de Born

Pour un couple oxydant-réducteur en solution dans un solvant, on peut évaluer l'entropie standard de réaction par la différence entre ΔS_s de l'oxydant et du réducteur :

$$\Delta S_{rc,born}^o = \Delta S_s(red) - \Delta S_s(ox) \quad (3.14)$$

Pour le modèle de Born, on obtient ainsi l'entropie standard de réaction de Born :

$$\Delta S_{rc,born}^o = \frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r^2} \left(\frac{z_{red}^2}{R_{red}} - \frac{z_{ox}^2}{R_{ox}} \right) \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \quad (3.15)$$

On trouve parfois cette équation sous la seconde forme suivante :

$$\Delta S_{rc,born}^o = \frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{z_{red}^2}{R_{red}} - \frac{z_{ox}^2}{R_{ox}} \right) \frac{\partial \ln(\epsilon_r)}{\partial T} \quad (3.16)$$

Dans les liquides, la constante diélectrique est en général décroissante avec la température, le terme $\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T}$ est négatif. Si le rayon de l'ion dépend peu de sa charge, on peut alors remarquer que dans ce modèle le signe de l'entropie standard de réaction dépend uniquement de la charge du couple rédox. Pour un couple rédox positivement chargé, $z_{red}^2 - z_{ox}^2$ est négatif et l'entropie standard de réaction est positive. Elle est positive pour un couple rédox négativement chargé.

3.2.3 Au delà du modèle de Born pour les ions monoatomiques

Ces expressions de ΔG_s , ΔH_s , ΔS_s sont appliquées à la solvation des ions en milieu aqueux ; par exemple pour étudier les processus de transfert électronique (J. Weiss [25]). Il est rapidement constaté que le modèle de Born ne s'accorde pas avec les résultats expérimentaux. C'est particulièrement le cas pour les petits ions, et notamment les ions monoatomiques qui sont les premiers pour lesquels on étudie la solvation. En 1961, R. M. Noyes l'observe pour près de 50 ions monoatomiques [27], pour des anions (chlore, fluor, sulfure,...), des cations monoatomiques (lithium, sodium, potassium,...) et des cations davantage chargés (Aluminium(III), Fer(III),...). Ces ions monoatomiques sont de très petite taille (inférieure à 1.5Å). Leurs énergies libres de solvation prédites par le

modèle de Born par l'équation 3.11 sont plus importantes que celles obtenues expérimentalement. Les auteurs attribuent ces différences aux effets locaux au voisinage des ions dissous. À proximité de la surface des ions, le gradient de potentiel électrique peut être de l'ordre de plusieurs millions de volts par cm. Un champ si intense entraîne une polarisation extrême du solvant. Dans ce cas, le solvant n'agit plus autant comme écran aux interactions coulombiennes, c'est la saturation diélectrique (D. C. Grahame, [23]). Ce phénomène a tendance à réduire la constante diélectrique du milieu pour des champs intenses, ce qui tend également à réduire l'énergie libre de solvation des ions. En effet, une réduction de la constante diélectrique pour les plus faibles distances à l'ion tend à rapprocher le travail de charge dans le solvant de celui de décharge dans le vide (équations 3.9 et 3.10), et ainsi à diminuer l'énergie libre lorsque l'on effectue le bilan thermodynamique.

Ainsi l'approximation de Born consistant à considérer le solvant comme un milieu continu n'est pas valable pour des distances de l'ordre de la molécule. L'approche de Noyes [27] consistera alors à prendre le problème inverse. Il étudiera les énergies libres de solvation de ces ions pour en déduire des propriétés diélectriques locales de l'eau. Plusieurs approches semi-empiriques différentes sur la solvation des ions ont été proposées pour corriger le modèle de Born et mieux prédire G_s , H_s et S_s des ions en fonction du solvant.

La première approche est celle de Debye [19] et Grahame [23] qui consiste à corriger la constante diélectrique du milieu pour des champs électriques intenses pour prendre en compte le phénomène de saturation diélectrique. Grahame propose d'exprimer la constante diélectrique du milieu par l'expression : 3.17

$$\epsilon_r = \frac{a}{(1 + b/m \cdot s^2)^m} + c \quad (3.17)$$

avec s le champ électrique (en V/m). a , b , c et m sont des paramètres (à valeurs positives). $m = 0$ correspond au cas où la constante diélectrique ne dépend pas du champ électrique : $\epsilon_r = a + c$. Le cas limite $m = \infty$ correspond à une chute abrupte de la permittivité lorsque le milieu est soumis à un champ électrique : $\epsilon_r = a \cdot e^{-bs^2} + c$. Les meilleurs ajustements pour corriger le modèle de Born pour correspondre aux résultats expérimentaux d'énergie libre de solvation sont obtenus pour m entre 1/2 et 2.

De cette approche, R. Dogonadze et A. Kornyshev soulignent en 1972 ([167], [36]) qu'elle ne parvient pas à correctement prendre en compte la structure des milieux. La théorie qu'ils introduisent prend en compte la discontinuité du milieu en considérant les dispersions spatiales. Dans ce nouveau modèle, le système consiste en de multiples dipôles avec des degrés de liberté internes, dont les polarisations sont chacune corrélées. Les auteurs associent ces corrélations à des longueurs caractéristiques λ_n . Pour des longueurs inférieures au rayon de l'ion solvaté ($\lambda_n < R$), on se retrouve dans le cadre du modèle de Born. En revanche, pour $\lambda_n > R$, l'énergie de solvation ainsi calculée diminue par rapport à celle du modèle de Born. Ils distinguent trois différentes contributions : les réorientations de Debye, vibrations intramoléculaires et les degrés de libertés de l'électron, associées à trois longueurs caractéristiques $\lambda_D \gg \lambda_r > \lambda_e$, et obtiennent alors une formule pour l'énergie de solvation des ions dans le cas de l'eau pure qui dépend de ses trois

longueurs et du rayon de l'ion

$$\Delta G_s = \Delta G_s(R, \lambda_D, \lambda_r, \lambda_e)$$

Cette approche permet de décrire de manière beaucoup plus précise les mécanismes de solvation des ions en solution, notamment en milieu aqueux où une bonne estimation des paramètres λ_n est obtenue à partir de la dépendance en fréquence de la permittivité de l'eau. Ils calculent ainsi les énergies de solvation de 16 sels simples dans l'eau. Ces énergies, toutes plus faibles que celles prédites par le modèle de Born, sont très proches de celles obtenues expérimentalement.

Dans le cadre du calcul de S_s , cette approche comporte néanmoins deux inconvénients majeurs :

1. Il reste difficile de passer de l'énergie libre de solvation à l'entropie libre de solvation. Il faudrait pour cela connaître plus précisément la dérivée en fonction de la température des trois longueurs de corrélations. Si la séparation de la permittivité de l'eau peut également se faire en trois différents régimes ou modes selon la fréquence s'effectue bien dans l'eau, elle peut également s'avérer plus complexe de manière générale dans différents autres solvants, où la distinction entre les longueurs de corrélation est moins claire. Cette approche semble particulièrement adaptée dans le cas où l'on compare les énergies de solvation de sels dans un même solvant, elle devient moins adaptée pour les comparer dans plusieurs solvants différents.
2. L'énergie de solvation corrigée par les corrélations de polarisation ne peut-être que plus faible que celle prédite par le modèle de Born. Pourtant, comme nous le verrons dans la partie suivante, pour les métaux de transition, le modèle de Born prédit une entropie de solvation plus faible que celle observée expérimentalement.

3.3 Effet du solvant organique

3.3.1 Motivations

Dans les années 50 et 60, les études thermodynamiques sur la solvation des ions ont principalement porté sur des ions simples (principalement monoatomiques) en solution aqueuse. En 1979, Weaver et al. réaniment ce domaine de recherche sur deux points [45]. Tout d'abord, ils accèdent à l'entropie de solvation des couples rédox étudiés grâce à une "cellule électrochimique non isotherme" constituée de deux demi-cellules reliées par un pont salin. Une électrode de référence est plongée dans un électrolyte de référence à température constante et la seconde électrode, dite de travail, est plongée dans l'électrolyte constituée du couple rédox dont on étudie la variation du potentiel standard de réaction avec la température. Ils calculent ainsi l'entropie standard de réaction

$$\Delta S_{rc}^o = n \cdot F \frac{d\psi_t}{dT} \quad (3.18)$$

avec ψ_t le potentiel de l'électrode de travail et n le nombre d'électrons échangés. Le second point particulièrement intéressant de leurs travaux est le sujet portant sur les complexes

de coordination formés à partir d'un atome métallique et de ligands, comme le ruthenium Ru, le cobalt Co et le fer Fe. Ces atomes métalliques peuvent former des ions en solution dans les états d'oxydation (III) et (II). Ils constituent alors un couple rédox dont la réaction est de la forme : $M^{III}L'_nL''_m + e^- \rightleftharpoons M^{II}L'_nL''_m$ avec M un atome métallique (Co, Ru, Fe,...), lié à un ou des ligands neutres L' et anions L''. Les travaux de Weaver, Sahami et Hupp qui ont suivi ([46], [49],[48],[51]), mettent en lumière les comportements thermoélectriques très différents de ses couples rédox par rapport à ceux étudiés jusqu'alors. Ils relèvent des valeurs de ΔS_{rc}^o particulièrement importante pour ses ions, et notamment dans les solvants organiques. Ils notent l'importance de la couche de la solvation. Malgré le fait que d'un point de vue structural les formes d'oxydants et de réducteurs de ses couples soient identiques (les ligands coordonnés sont a priori les mêmes et forment autant de liaisons, et ce quelque soit le solvant), les grandes valeurs de ΔS_{rc}^o semblent refléter une modification de leur entropie structurale et de la couche de solvation.

Nous étudions dans cette partie le couple du cobalt tris(bipyridine) $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$, sous ses formes oxydées (III) et (II). Ce couple donne l'un des plus grands coefficient Seebeck dans les solvants organiques et les liquides ioniques, tel que démontré par le groupe de J. Pringle [147]. Trois molécules de bipyridine forment avec l'atome de cobalt Co un complexe de coordination. Les ions oxydants et réducteurs de ce couple sont formés respectivement à partir des sels $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{TFSI}_3$ et $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{TFSI}_2$, forme complexée de l'ion cobalt avec l'anion bistriflimide, ou bis(trifluoromethane)sulfonimide, ou TFSI^- . Les ions $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ et TFSI^- sont présentés figure 3.2.

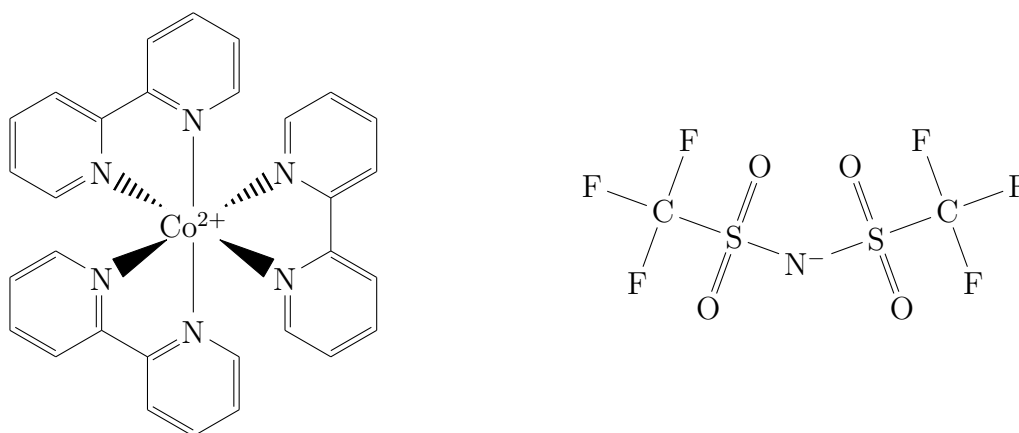


FIGURE 3.2 – Les ions $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ et TFSI^-

En plus de présenter d'importants coefficients Seebeck, ce couple rédox du cobalt a la particularité d'être soluble dans la plupart des solvants organiques et liquides ioniques et d'être stable en solution sur une large gamme de température.

3.3.2 Protocole expérimental

Liquides, couple du cobalt et préparation

Les différents solvants organiques utilisés sont le carbonate de propylène (PC) (pureté >99,7%, Sigma-Aldrich), l'éthylène glycol (EG) (pureté >99%, Sigma-Aldrich), le propylène glycol (PG) (pureté >99%, Sigma-Aldrich), l'acétonitrile (MeCN) (pureté >99,8%,

Sigma-Aldrich), le diméthylsulfoxyde (DMSO) (pureté > 99,7%, Sigma-Aldrich), le formamide (FA) (pureté > 99,5%, Sigma-Aldrich), l'éthanol (EtOH) (pureté > 99%, Fisher Scientific) et le méthanol (MeOH) (pureté > 99,9%, Merck). Les liquides ioniques sont le 1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (EMI-TFSI) (pureté > 99,9%, Solvionic) et le 1-Ethyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate (EMI-BF₄) (pureté > 99,9%, Solvionic). Ces solvants sont conservés en atmosphère anhydre et utilisés tels qu'ils ont été achetés.

Les sels de Co(bpy)₃TFSI₃ et Co(bpy)₃TFSI₂ (Lumtec, Taïwan) sont conservés dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée (MBraun, Labstar, concentration en O₂ et en H₂O inférieure à 0,5 ppm). Chacun des deux sels est dissous dans 2mL de solvant pour atteindre une concentration de 3mmol/L (3mM). On prélève un volume égal de chaque (entre 300μL et 500μL). On obtient alors une solution à 1,5mM de chacun des états d'oxydation de l'ion cobalt. On prélève finalement 400μL dans une seringue et l'on remplit la cellule de mesure (volume de 200μL) présentée paragraphe 1.4.3.

Ici, les faibles concentrations sont à privilégier pour deux raisons :

1. Une faible concentration permet de négliger les interactions entre les ions dissous (limite de dilution infinie). À 3mM, ils sont en moyenne séparés de $\sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3} N_A}} \approx 8.2\text{nm}$ les uns les autres.
2. La solubilité du sel de cobalt varie dans la gamme de solvants étudiés¹. Une faible concentration de quelques millimolaires maximum permet de s'assurer de l'uniformité de la dissolution pour tous les électrolytes. La dissolution d'un sel en plus petite quantité est également plus simple, plus rapide.

Il faut cependant conserver une concentration minimale pour que la réaction d'oxydo-réduction soit le mécanisme électrochimique prépondérant.

Détermination expérimentale du coefficient Seebeck

Le gradient de température est toujours appliqué en chauffant par le haut pour éviter la convection. Chaque palier de température est maintenu pendant entre 30 minutes et une heure, en alternant les configurations isothermes et non isotherme avec une différence de température de 10K. Les températures appliquées varient de 20°C à 90°C, en veillant pour les solvants les plus volatiles et aux températures d'ébullition les plus faibles de rester au moins entre 15K et 20K en dessous de ces températures, comme pour l'éthanol ou l'acétonitrile.

Le déroulement typique d'une expérience et la détermination du couple Seebeck à partir des mesures de tension sont proposées en annexe A.1.1..

1. Même en agitant légèrement, le sel ne se dissout pas facilement pour certains solvants. Pour accélérer sa dissolution, on dépose l'électrolyte pendant une dizaine de minutes dans une cuve à ultrason auparavant remplie d'eau distillée (photos en annexe). L'opération est renouvelée jusqu'à ce que le sel sous sa forme solide soit complètement dissout. Pour accélérer la dissolution, on peut aussi porter la cuve à ultrason à 50°C.

3.3.3 Mesure du coefficient Seebeck du couple $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dans les solvants organiques

Les résultats détaillés pour chacun des électrolytes en fonction de la température sont présentés en annexe A.1.2. Le tableau 3.1 synthétise pour les 8 solvants organiques étudiés les coefficients Seebeck, entropie standard de réaction correspondantes (déduite de l'équation 3.1, constantes diélectriques ϵ_r et dérivée de ϵ_r par rapport à la température.

Solvant	ϵ_r	$\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T}$	Se (mV/K)	ΔS_{rc}^{exp} (J/K/mol)
Formamide FA	110,2	-0,3 [100]	-1,4±0,2	135
Ethylène glycol EG	41,2	-0,2 [74]	-1,74±0,07	168
Propylène glycol PG	30	-0,14 [74]	-1,85±0,05	179
Méthanol MeOH	32,6	-0,15 [89]	-2,14±0,06	206
Ethanol EtOH	24,1	-0,12 [89]	-2,28±0,2	220
Carbonate de propylène PC	65	-0,24 [33]	-2,28±0,06	220
Diméthyl sulfoxyde DMSO	46	-0,16 [69]	-2,4±0,1	232
Acétonitrile MeCN	35,9	-0,15 [43]	-2,75±0,16	265

TABLE 3.1 – Constante diélectrique des liquides à 25°C, coefficients Seebeck mesurés à température ambiante et entropie standard de réaction correspondantes.

Comme pour les autres métaux de transition associés à des ligands évoqués en début de chapitre, le coefficient Seebeck du couple rédox du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dans les différents solvants étudiés est particulièrement important : de $-1,4$ à près de -3 mV/K. Ce coefficient témoigne d'une importante entropie standard de la réaction d'oxydoréduction du couple, particulièrement plus élevée que pour les ions monoatomiques évoqués précédemment.

Pour vérifier la correspondance des mesures avec le modèle de Born, les figures 3.3 présentent l'entropie standard de réaction ΔS_{rc}^{exp} mesurée à partir de Se en fonction de ϵ_r et $\frac{d\epsilon_r}{dT}$ (table 3.1). Même si les points sont dispersés, on trouve bien une corrélation entre la constante diélectrique du solvant et l'entropie standard de réaction du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$.

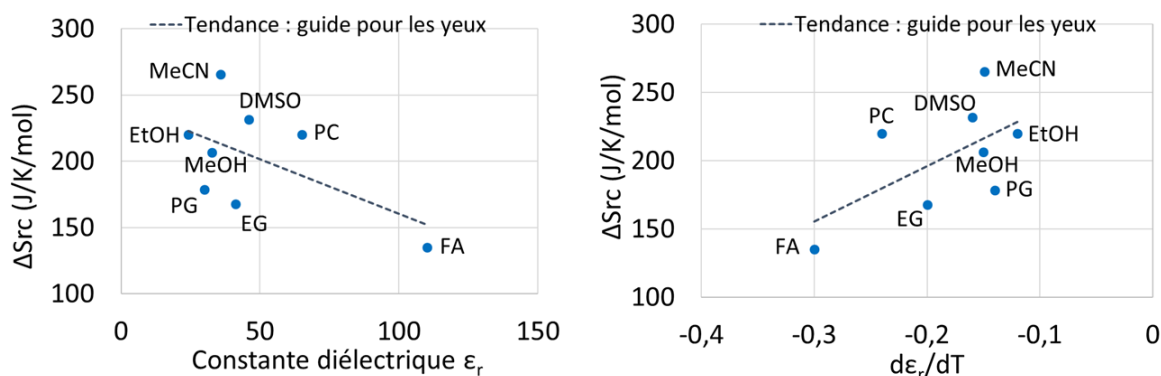


FIGURE 3.3 – Entropie standard de réaction ΔS_{rc}^{exp} par rapport à (a) ϵ_r et (b) $\frac{d\epsilon_r}{dT}$

Dans l'ensemble, l'entropie standard de réaction mesurée expérimentalement à partir du coefficient Seebeck suit en tendance l'entropie prédite par le modèle de Born (calculé d'après l'équation 3.12 avec un rayon des ions de 5.75\AA [147]), figure 3.4. Cependant, pour l'ensemble des solvants mesurés, ΔS_{rc}^{exp} est significativement supérieur à $\Delta S_{rc,Born}$: de 1,8 (pour l'EtOH) à 8 fois supérieur (pour le FA).

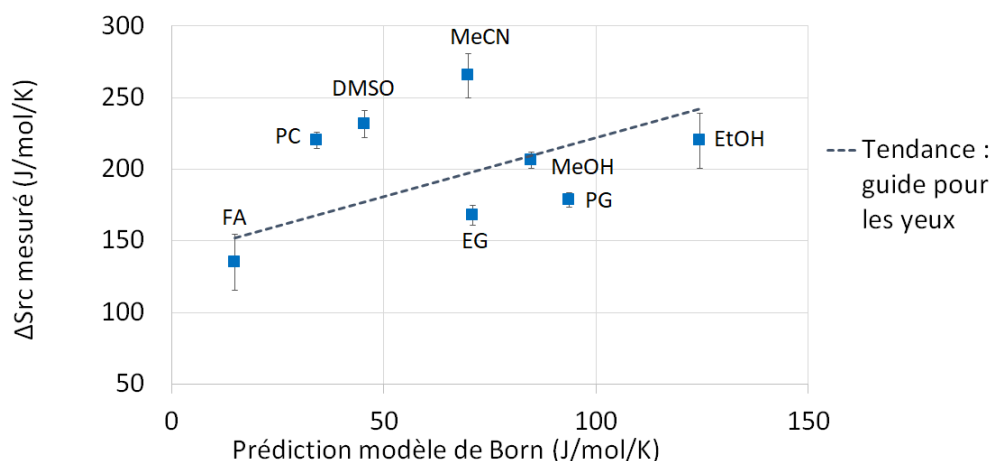


FIGURE 3.4 – Comparaison entre l'entropie standard de réaction prédite par le modèle de Born et celle mesurée expérimentalement

Les facteurs linéaires semi-empiriques d'ajustement du modèle de Born ne peuvent pas être une approche suffisante pour évaluer l'entropie standard de réaction en fonction du solvant (section 3.2.3). Pour faire davantage correspondre le modèle de Born aux mesures expérimentales, il faudrait réduire le rayon de la molécule de cobalt complexée d'un facteur trop important pour qu'il ait un sens physique.

Ces observations expérimentales de ΔS_{rc}^o suggèrent que les interactions entre les molécules de cobalt et sa couche de solvation jouent un rôle significatif. Comme observé par Sahami, Weaver et Hupp ([46], [48],[49],[51]), la couche de solvation est impactée par le changement d'état d'oxydation (II) / (III) de l'ion métallique central. En modifiant ΔS_{rc}^o , ces interactions contribuent alors aux variations de coefficients Seebeck.

3.3.4 Prise en compte semi-empirique de la couche de solvation

Pour mieux décrire empiriquement les coefficients Seebeck observés, notre approche consiste dans cette partie à considérer l'entropie standard de réaction comme une somme de deux contributions. La première est celle de Born, qui évalue le coût entropique de charge de l'oxydant (prise en compte des interactions électrostatiques en considérant le solvant comme milieu continu). La seconde contribution prend en compte les interactions ion/solvant et solvant/solvant qui ont lieu à l'échelle moléculaire, dans un milieu structuré et discontinu composé de molécules de solvant individuelles. Ces interactions sont regroupées sous le terme général de *polarité du solvant*. Cette expression, largement employée dans la littérature, n'est pas un concept bien établi. Elle peut se comprendre qualitativement comme la "capacité d'un solvant à interagir avec un soluté". Il paraît impossible

de décrire quantitativement la polarité d'un solvant avec un unique paramètre physique. Cependant, les difficultés à décrire ainsi les caractéristiques des solvants ont conduit à l'introduction des *paramètres empiriques de polarité de solvant*, ou *échelles de polarité* d'après l'expression de Reichardt [60]. Il existe plusieurs échelles de polarité, toutes fortement corrélées les unes aux autres. En 1984, Hupp et Weaver [51] étudient les corrélations de ΔS_{rc}^o avec différentes échelles de mesure de la polarité de solvants et observent une forte corrélation entre l'entropie de réaction et la majorité des échelles de polarité testées. Katritzky et al. [76] dénombrent 184 différentes échelles quantitatives de mesure de la polarité de solvants. Parmi celles-ci, les 4 échelles les plus utilisées sont l'échelle Z de Kosower, $E_T(30)$ de Reichardt [44], donor/acceptor number de Gutmann et Mayer [37],[38] et les paramètres π^* , α et β de Kamlet-Taft [39],[41]. L'annexe A.1.3 décrit plus en détails ces échelles.

Parmi ces échelles, nous utilisons l'échelle $E_T(30)$ de Reichardt. Certains sels ont la propriété de changer de couleur selon la polarité du solvant dans lequel ils sont dissous. C'est le solvatochromisme. En 1963, Dimroth et Reichardt [29] utilisent ce principe à partir du sel de pyridinium-N-phenol-betaine. Pour ce colorant, l'absorption correspond à l'énergie de transition entre un état fondamental et un état excité de la molécule. Les solvants à la polarité la plus importante ont un effet davantage "stabilisant" sur l'ion dans son état fondamental par rapport à son état excité. Ils tendent alors à décaler le maximum de l'absorption vers des valeurs de longueur d'onde plus faibles. La mesure du maximum d'absorption aboutit au coefficient noté $E_T(30)$. Ce colorant permet une excellente caractérisation de la polarité des solvants. D'une part, il est soluble dans une gamme très large de solvants. Parmi toutes les échelles, c'est celle qui a permis d'évaluer la polarité du plus grand nombre de solvants (384). D'autre part, la gamme de l'énergie de transition $E_T(30)$ varie du simple au double, en allant de 30.9kcal/mol pour le n-hexane jusqu'à 63.1kcal/mol pour l'eau, le solvant à la polarité la plus élevée. Pour des aspects pratiques, cette échelle est renormalisée par l'équation :

$$E_T^N = \frac{E_T(30)(\text{solvant}) - E_T(30)(\text{n-hexane})}{E_T(30)(\text{eau}) - E_T(30)(\text{n-hexane})} \quad (3.19)$$

Reichardt présente successivement en 1966 [29], 1978 [44] et 1994 [60] des tables du coefficient $E_T(30)$ pour un nombre croissant de solvants. Les mesures ont d'ailleurs été étendues depuis les années 2000 aux liquides ioniques [72].

La figure 3.5 présente la différence $\Delta S_{rc}^{exp} - \Delta S_{rc,Born}^o$ entre l'entropie standard de réaction mesurée et celle prédite par le modèle de Born, en fonction de la polarité E_T^N des solvants.

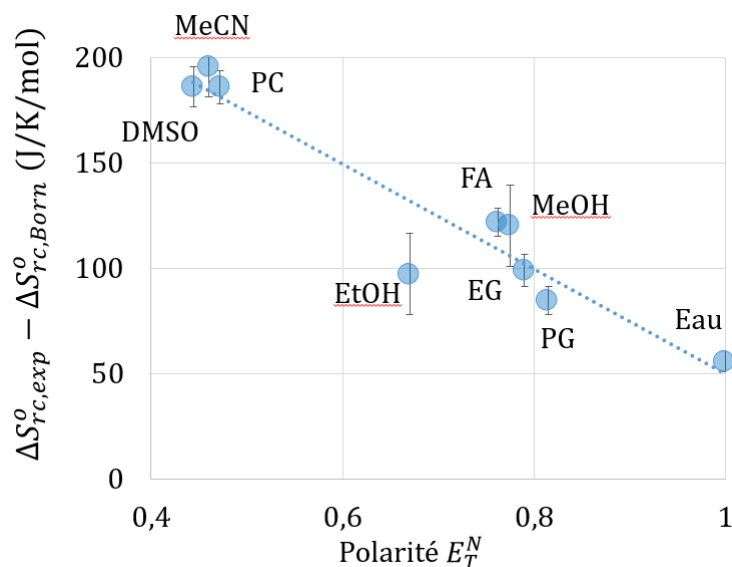


FIGURE 3.5 – Corrélation linéaire entre la polarité et la différence observée entre modèle de Born et entropie mesurée expérimentalement. Pour l'eau, les mesures de Se ont été effectuées par B. Huang avec un sel de $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Cl}_{3/2}$

Une relation empirique relie alors l'entropie standard de réaction à celle prédite par le modèle de Born et à la polarité du solvant.

$$\Delta S_{rc,exp}^o = \Delta S_{rc,Born}^o + (A - B \times E_T^N) \quad (3.20)$$

Avec $A = 299\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $B = -249\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Comme l'avaient également observé expérimentalement Hupp et Weaver [51], plus un solvant est polaire, moins l'entropie standard de réaction est élevée par rapport à la prédiction de Born. Empiriquement, cette corrélation peut s'interpréter par le fait que l'importante polarité d'un solvant signifie entre autres une grande structure interne, ce qui peut se traduire qualitativement par le fait que la couche de solvatation qui se forme autour de l'ion est moins affectée par son état d'oxydation.

3.4 Mélanges de liquides ioniques et de solvants

Parmi les 8 solvants organiques étudiés précédemment, le plus performant est le carbonate de propylène. Le coefficient Seebeck du couple du cobalt de $|Se| = 2,2\text{mV/K}$ dans le PC a été un des plus élevés des solvants étudiés. Les mesures dans ce solvant sont reproductibles et stables, notamment grâce à sa faible volatilité (4Pa à 20°C par rapport par exemple à 2340Pa pour l'eau ou 5800Pa pour l'éthanol). Ce solvant a une viscosité intermédiaire (2,5 mPa·s par rapport à 2 pour le DMSO, 0,25 pour le MeCN mais 16,1mPa·s pour l'éthylène glycol à 25°C), et sa température d'ébullition élevée (242°C). Pour ces bonnes propriétés, ce solvant a été choisi pour approfondir les mesures de coefficient Seebeck, en le mélangeant aux liquides ioniques EMI- BF_4 et EMI-TFSI.

Il n'existe que peu de travaux théoriques et modèles permettant de prédire l'entropie standard de réaction des couples rédox dissous dans les liquides ioniques. D'un point de vue

phénoménologique, Migita et al. ont montré que le ΔS_{rc}^o (dédit de mesures de coefficients Seebeck) de plusieurs couples rédox de complexes métalliques comme le fer(II/III) ou le chrome(II/III) dissous dans le liquide ionique 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl) (BMPTFSA) suit une relation du type du modèle de Born [92] (figure 3.6) :

$$\Delta S_{rc}^o \propto \frac{z_{ox}^2 - z_{red}^2}{r} \quad (3.21)$$

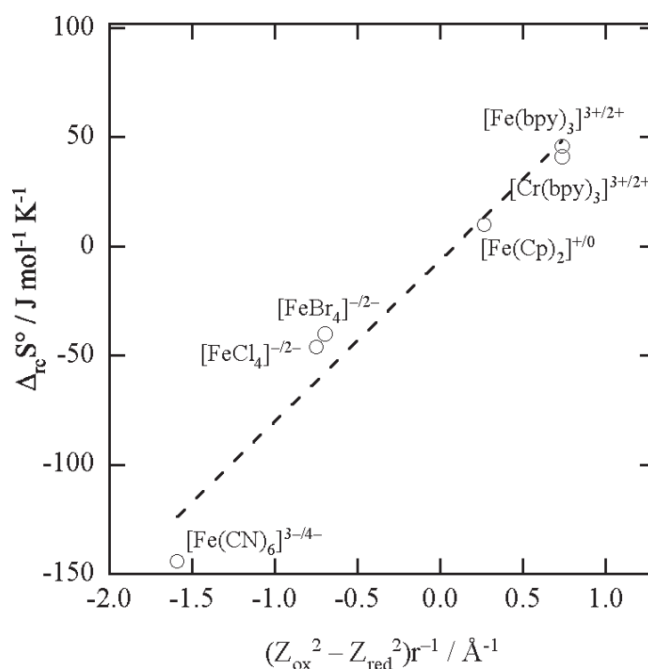


FIGURE 3.6 – Dépendance des entropies de réaction de certains complexes de fer et de chrome dans le BMPTFSA en fonction de $(z_{ox}^2 - z_{red}^2)/r$. Reproduit de [92]

Katayama et al. [110] ont examiné l'influence du couple rédox (taille et charge) et du liquide ionique (anions et cations) sur l'entropie de réaction. Ils concluent que l'interaction coulombienne entre les ions du couple rédox et les ions de charge opposé du liquide ionique joue un rôle prédominant dans la détermination de ΔS_{rc}^o . Plus précisément, ils observent que la valeur absolue de ΔS_{rc}^o du couple rédox augmente avec la densité de charges des ions qui interagissent (à l'exception de l'EMI-BF₄) et est également affectée par leur polarisation et leur structure.

Le coefficient Seebeck le plus élevé dans les liquides ioniques est observé pour le couple du $\text{Co}(\text{bipy})_3^{3+/2+}$ (par exemple Abraham et al. [102]). Le mécanisme derrière l'observation de haut Se est supposé provenir de changement de longueur de liaison (*bond length*) entre l'atome métallique central Co et les ligands bipy pendant la réaction d'oxydo-réduction, qui induit un changement de l'entropie de configuration de l'ion et de sa couche de solvation (Goncalves et al.[158])

Dans les solvants mélangés à des additifs, Duan et al. [143] ont observé une augmentation du coefficient Seebeck du $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ dans l'eau grâce à l'ajout de Gdm^+ et de

carbamide. Nandal [163] attribue cette augmentation aux liaisons préférentielles du cation Gdm^+ avec le réducteur $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (tel que schématisé par la figure 3.7) et du carbamide avec l'oxydant $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

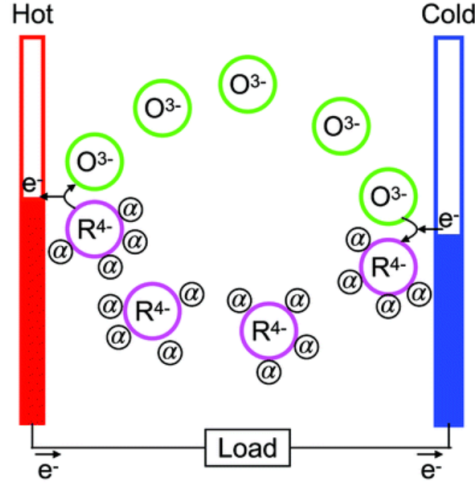


FIGURE 3.7 – Schéma montrant l'oxydation du $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à l'électrode chaude et la réduction du $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ à l'électrode froide. R^{4-} et O^{3-} représentent respectivement le $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et le $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. L'espèce α représente l'ion Gdm^+ qui se lie spécifiquement au réducteur $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Reproduit de [163].

Les auteurs attribuent cette différence au fait que le guanidinium (chargé positivement) a plutôt tendance à se lier aux $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Le carbamide, neutre, aurait à l'inverse une affinité chimique supérieure avec le $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Ainsi, les additifs modifient la couche de solvation des deux espèces et, dans ce cas, augmentent significativement la différence d'entropie de solvation entre le réducteur et l'oxydant, et ainsi augmentent le coefficient Seebeck. Nous souhaitons étudier si le même mécanisme est observable pour le couple du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$. En suivant l'idée de Duan, on peut s'attendre à ce que dans un mélange carbonate de propylène et liquide ionique, le PC interagisse davantage avec le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ (moins chargé) tandis que l'anion du liquide ionique interagirait davantage avec le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$. Cela pourrait induire une augmentation de l'entropie standard de réaction.

$$\Delta S_{rc}^o = S_{red} - S_{ox} \quad (3.22)$$

$$\Delta S_{rc}^o = \underbrace{S_{\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}}}_{\text{Augmenter l'entropie molaire}} - \underbrace{S_{\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}}}_{\text{Diminuer l'entropie molaire}} \quad (3.23)$$

3.4.1 Résultats

Nous avons mesuré le coefficient Seebeck du couple $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dissous à 3mM (1,5mM de chaque espèce) dans des mélanges de liquides ioniques EMI-TFSI et EMI-BF₄ avec le solvant organique PC. Les résultats en fonction de la fraction volumique sont présentés figure 3.8 pour l'EMI-TFSI+PC et pour l'EMI-BF₄+PC.

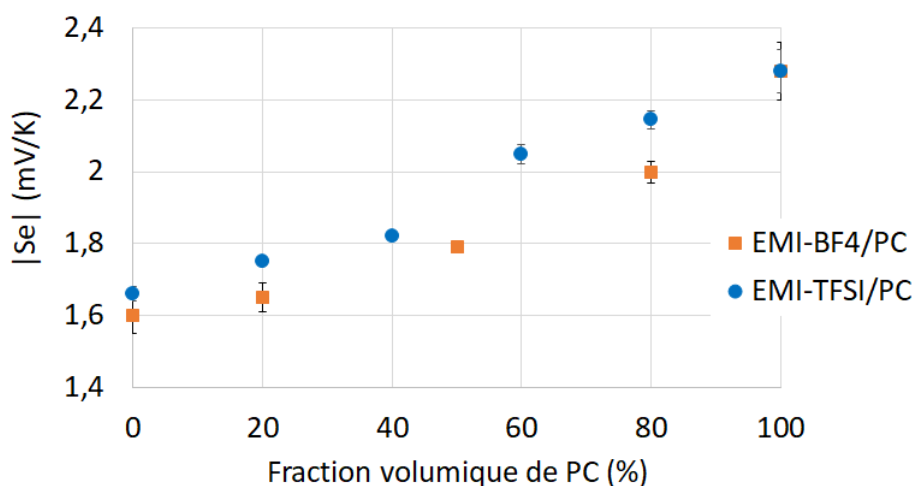


FIGURE 3.8 – Coefficient Seebeck du cobalt dans des mélanges EMI-TFSI + PC et EMI-BF₄+PC à température ambiante.

Le coefficient Seebeck croit linéairement avec la fraction volumique de PC : de 1,6mV/K pour l'EMI-BF₄ et 1,66mV/K pour l'EMI-TFSI pur à 2,28mV/K pour le PC pur. Une dépendance comparable avait été observée par Lazar et al. [132] pour le couple du cobalt tris(bipyridil) dans des mélanges de liquide ionique EMI-B(CN)₄+3-methoxypropionitrile (MPN) et DMSO+EMI-eFAP.

3.4.2 Étude des interactions non-covalentes ion/solvant par spectroscopie Raman

Pour mieux comprendre l'effet du solvant sur la solvation des ions $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$, nous avons examiné les modes de vibration de ces ions par spectroscopie Raman. Les sels de couple rédox sont dissous dans des solvants, liquides ioniques et leurs mélanges. Plus précisément, ces mesures ont pour objectif d'identifier les interactions non-covalentes entre l'ion cobalt et sa couche de solvation.

Principe des mesures Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation chimique d'un milieu en accédant aux niveaux d'énergie vibrationnels des molécules, par exemple les vibrations caractéristiques d'un réseau cristallin ou de structures moléculaires. Une source lumineuse monochromatique rectiligne (laser) est émise sur le corps à étudier. Parmi les photons qui arrivent sur ce corps, certains le traversent sans interagir avec la matière. D'autres sont réfléchis. Une troisième partie des photons est diffusée. Ces photons sont absorbés par une molécule qui se retrouve dans un état virtuel d'excitation élevée pendant un court temps. La molécule rayonne à son tour en émettant un photon. Le premier mode de diffusion est appelé diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh lorsque le photon diffusé a la même énergie ou longueur d'onde que le photon incident. Le second mode de diffusion, inélastique, est la diffusion Raman, quand le photon diffusé est d'énergie différente [42]. Après la diffusion, la particule se retrouve dans un état d'énergie vibrationnel ou rotationnel différent. Si l'état d'énergie final de la

particule est supérieur à celui de l'état initial, le photon émis a une fréquence inférieure à celle du laser, on parle alors de diffusion Raman Stokes ; et de diffusion Raman anti-Stokes dans le cas contraire.

Les spectres Raman présentent les décalages en nombre d'onde Δw des modes de vibration par rapport à la source laser d'excitation :

$$\Delta w = \left(\frac{10^7}{\lambda_0} - \frac{10^7}{\lambda_1} \right) \quad (3.24)$$

Avec Δw le décalage Raman en cm^{-1} , λ_0 la longueur d'onde de la source d'excitation en nm et λ_1 le spectre Raman en nm.

La diffusion inélastique de la lumière est prédite en 1923 par Smekal [15] puis observée pour la première fois en 1928 par Râman et Krishnan sur les liquides organiques [18] et Landsberg et Mandelstam sur des cristaux inorganiques [170].

Dans cette expérience, nous comparons les fréquences de résonance Raman des ions $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dans le PC, l'eau, les liquides ioniques et leurs mélanges. La spectroscopie Raman est dans ce contexte une technique pour accéder aux interactions non-covalentes entre l'ion cobalt et sa couche de solvation. Elle est particulièrement adaptée pour étudier notamment les interactions entre carbone et azote C-N du ligand bipyridine. Huang et al. [144] ont observé en 2018 que la fréquence de vibration C-N des ions ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est influencée par les interactions non-covalentes entre les ligands C-N et leur environnement ionique. Les fréquences de résonance Raman C-N attribuées au mode de vibration de l'élongation entre C et N dépendent principalement de :

- la liaison covalente entre les atomes C et N
- la liaison covalente avec l'ion métallique central
- les interactions non-covalentes entre C, N et les molécules et ions environnants

C'est cette dernière contribution qui peut varier lorsque l'on modifie le solvant dans lequel le sel étudié est dissous.

Préparation des échantillons

Pour obtenir un signal suffisant, il faut une concentration plus importante en sel. On dispose de sels de $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{TFSI}_{3/2}$, $\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_{3/2}$, $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Cl}_{3/2}$ (Lumtec). Les cations de ces sels sont tous identiques à celui du couple rédox étudié précédemment. Cependant, la solubilité de ces sels dépend du solvant. 50mM des deux premiers sels sont respectivement dissous dans les liquides ioniques EMI-TFSI et EMI-PF₆, avec à chaque fois un échantillon pour le cation $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ et un pour le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$. Le $\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_{3/2}$ est également dissous dans le liquide ionique EMI-BF₄. Ces trois sels sont également dissous dans le propylène carbonate (PC). Le $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Cl}_{3/2}$ est dissous dans l'eau (les sels de $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{TFSI}_{3/2}$ et $\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_{3/2}$ n'y sont pas solubles). Les liquides ioniques EMI-PF₆ et EMI-Cl étant solides à température ambiante, ils sont mélangés au PC. Les électrolytes préparés sont synthétisés table 3.2. A partir de ces électrolytes, d'autres ont été préparés en mélangeant à diverses fractions volumiques les liquides ioniques et le

propylène carbonate tout en gardant la concentration à 50mM.²

Solvant	Sel	Remarques
PC	Co(bpy) ₃ (PF ₆) ₂ (II)	
PC	Co(bpy) ₃ (PF ₆) ₃ (III)	
PC	Co(bpy) ₃ TFSI ₂ (II)	
PC	Co(bpy) ₃ TFSI ₃ (III)	
EMI-BF ₄	Co(bpy) ₃ (PF ₆) ₂ (II)	Sel peu soluble
EMI-BF ₄	Co(bpy) ₃ (PF ₆) ₃ (III)	Sel peu soluble
EMI-TFSI	Co(bpy) ₃ TFSI ₂ (II)	
EMI-TFSI	Co(bpy) ₃ TFSI ₃ (III)	
PC + EMI-TFSI	Co(bpy) ₃ TFSI ₂ (II)	
PC + EMI-TFSI	Co(bpy) ₃ TFSI ₃ (III)	
PC + EMI-PF ₆	Co(bpy) ₃ (PF ₆) ₂ (II)	
PC + EMI-PF ₆	Co(bpy) ₃ (PF ₆) ₃ (III)	
PC + EMI-Cl	Co(bpy) ₃ (PF ₆) ₂ (II)	Changement de couleur bleu/vert + dépôts
PC + EMI-Cl	Co(bpy) ₃ (PF ₆) ₃ (III)	Non soluble
PC + EMI-Cl	Co(bpy) ₃ TFSI ₂ (II)	Changement de couleur bleu/vert + dépôts
PC + EMI-Cl	Co(bpy) ₃ TFSI ₃ (III)	Non soluble
H ₂ O	Co(bpy) ₃ Cl ₂ (II)	
H ₂ O	Co(bpy) ₃ Cl ₃ (III)	

TABLE 3.2 – Liste des dissolutions et mélanges effectués. Les sels de Co(bpy)₃^{3+/2+} sont dissous à 50mM.

L'appareil utilisé est un spectromètre LabRAM HR800 (HORIBA scientifique, Jobin-Yvon), haute résolution de focale 800mm. Le laser utilisé est un laser monochromatique rouge de longueur d'onde 633nm. Chaque spectroscopie est répétée 3 fois pour chacun des électrolytes, sur une plage allant de 100 à 3500 cm⁻¹.

Les modes de vibration Raman de l'ion Co(bpy)₃ en solution

Avant de comparer les modes de vibration de l'ion cobalt en fonction du solvant, on commence par identifier les pics Raman de cet ion et les assigner à leurs modes de vibration respectifs.

Les modes de vibration Raman de l'ion cobalt en solution sont observés en comparant le spectre de décalage Raman du propylène carbonate pur, et celui du propylène carbonate dans lequel on a préalablement dissout 50mM d'un des deux états d'oxydation de l'ion Co(bpy)₃.

Des pics Raman supplémentaires surlignés en jaune sont observables lorsque l'on dissout l'ion cobalt Co(bpy)₃²⁺ ou Co(bpy)₃³⁺. À notre connaissance, il n'y a pas dans la

2. Du fait de la faible solubilité du cobalt dans l'EMI-BF₄, les spectroscopies Raman n'ont pas pu être effectuées dans des mélanges PC/EMI-BF₄, contrairement à la mesure du coefficient Seebeck qui avait été possible à une concentration plus faible de 3mM.

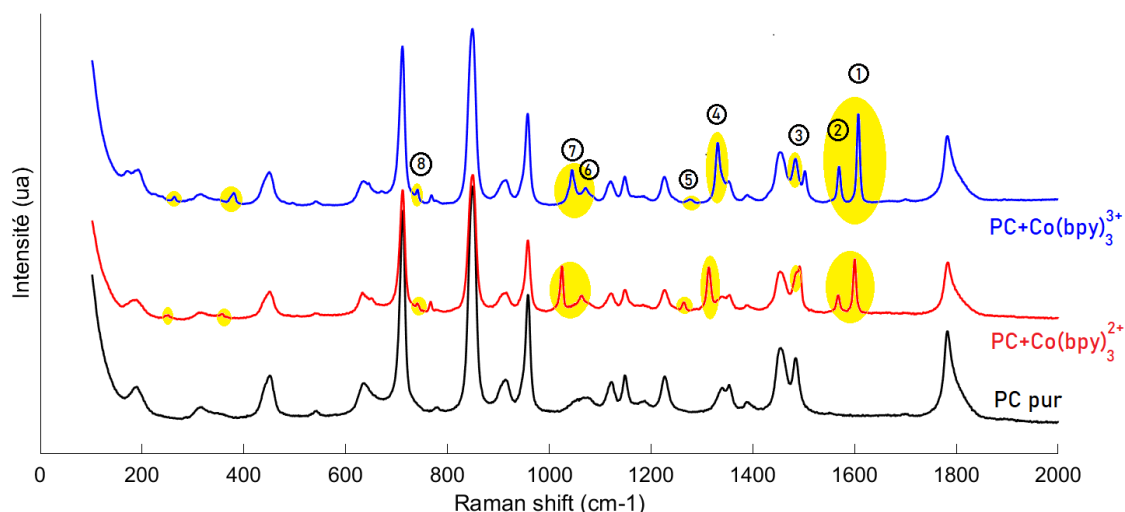


FIGURE 3.9 – Comparaison des spectres Raman du propylène carbonate pur (spectre noir) et avec dissolution de 50mM de $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ (spectre rouge) ou de $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ (spectre bleu). Les spectres sont décalés verticalement pour visibilité. Les pics additionnels liés aux modes d'excitations Raman du cobalt sont surlignés en jaune et numérotés.

littérature de travaux avec les pics Raman du $\text{Co}(\text{bpy})_3$ et les assignations respectives de ces pics aux modes de vibration de cet ion. Il y a en revanche des résultats sur le ruthenium tris(bipyridine) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dans l'eau [55]. Cet ion a la même structure moléculaire que le $\text{Co}(\text{bpy})_3$ et on observe d'ailleurs que les pics dans ces deux complexes sont proches. Ces pics et leurs assignations respectives sont présentés au tableau 3.3.

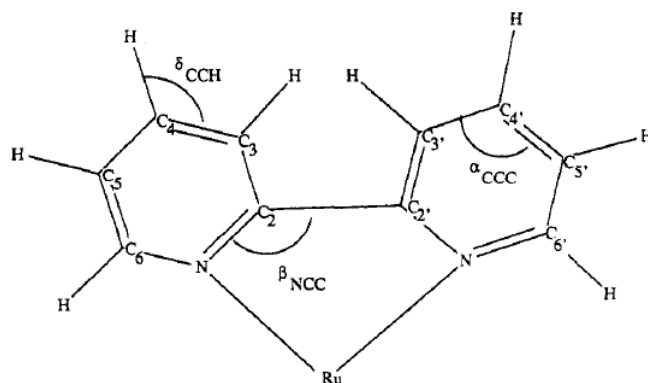


FIGURE 3.10 – Structure du $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, notations des angles utilisés au tableau 3.3, reproduit de [55]. La structure de cet ion $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ est très semblable à celle du $\text{Co}(\text{bpy})_3$ (figure 3.2)

Les modes de vibrations des ligands bipyridine sont affectés par la charge de l'ion cobalt. Ainsi, on observe pour tous les modes un décalage positif plus ou moins important des pics entre le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ et le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$. Ces décalages de pics peuvent se traduire par un renforcement des liaisons covalentes dans le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ entre les atomes du bipyridine et l'atome métallique central.

Pic Ru(bpy) ₃ ²⁺ (cm ⁻¹)	Assignment	Pic Co(bpy) ₃ ²⁺	Pic Co(bpy) ₃ ³⁺
1608	$\nu(\text{C}_2\text{-C}_3), \nu(\text{C}_2\text{-C}'_2), \nu(\text{C-N}), \nu(\text{C}_3\text{-C}_4)$	1602	1608
1563	$\nu(\text{C}_4\text{-C}_5), \nu(\text{C-N}), \delta(\text{CCH})$	1569	1570
1491	$\delta(\text{CCH}), \nu(\text{C}_2\text{-C}_3), \nu(\text{C}_2\text{-C}'_2), \nu(\text{C-N}), \delta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H})$	1492	1503
1320	$\delta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H}), \delta(\text{CCH}), \nu(\text{C}_2\text{-C}'_2)$	1314	1332
1264	$\delta(\text{CCH}), \nu(\text{C-N}), \delta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H})$	1265	1278
1067	$\delta(\text{CCH}), \nu(\text{C}_2\text{-C}_3), \alpha(\text{CCC}), \nu(\text{C}_3\text{-C}_4)$	1064	1071
1028	$\nu(\text{C}_4\text{-C}_5), \nu(\text{C}_2\text{-C}_3), \nu(\text{C}_3\text{-C}_4), \delta(\text{CCH})$	1025	1045
767	$\alpha(\text{CCC}), \delta(\text{CCH}), \nu(\text{C}_2\text{-C}_3)$	768	769

TABLE 3.3 – Analogie entre les pics Raman de l'ion Ru(bpy)₃²⁺ [55] et l'ion Co(bpy)₃²⁺ et mode de vibration correspondant.

Résultats expérimentaux

Pics Raman du Co(bpy)₃^{3+/2+} en fonction du solvant

On commence par comparer les pics Raman des ions cobalt Co(bpy)₃²⁺ et Co(bpy)₃³⁺ identifiés à la figure 3.9 en fonction du solvant (eau, carbonate de propylène, liquide ionique) et de l'anion du liquide ionique (cation EMI⁺ et anions TFSI⁻ ou PF₆⁻).

On observe que le comportement des pics de spectroscopie en fonction du solvant varie selon le mode de résonance. Par exemple, pour les pics à 1265, 1313 et 1265cm⁻¹, il y a un décalage faible (à l'exception de EMI-TFSI) (figure 3.11). En revanche, pour les pics à 1600, 1492 et 1025cm⁻¹, les décalages Raman semblent dépendre davantage de l'environnement ionique de l'ion (figure 3.12).

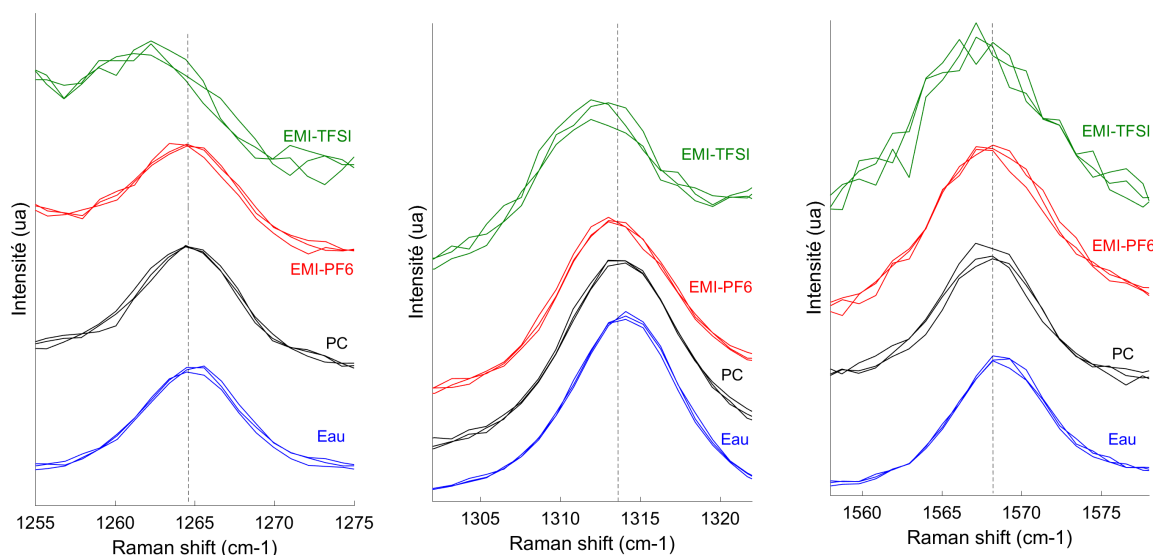


FIGURE 3.11 – Comparaison modes de résonance du Co(bpy)₃²⁺ dans différents solvants - pics de 1265, 1313 et 1568cm⁻¹ peu décalés. Les spectres sont décalés verticalement pour visibilité.

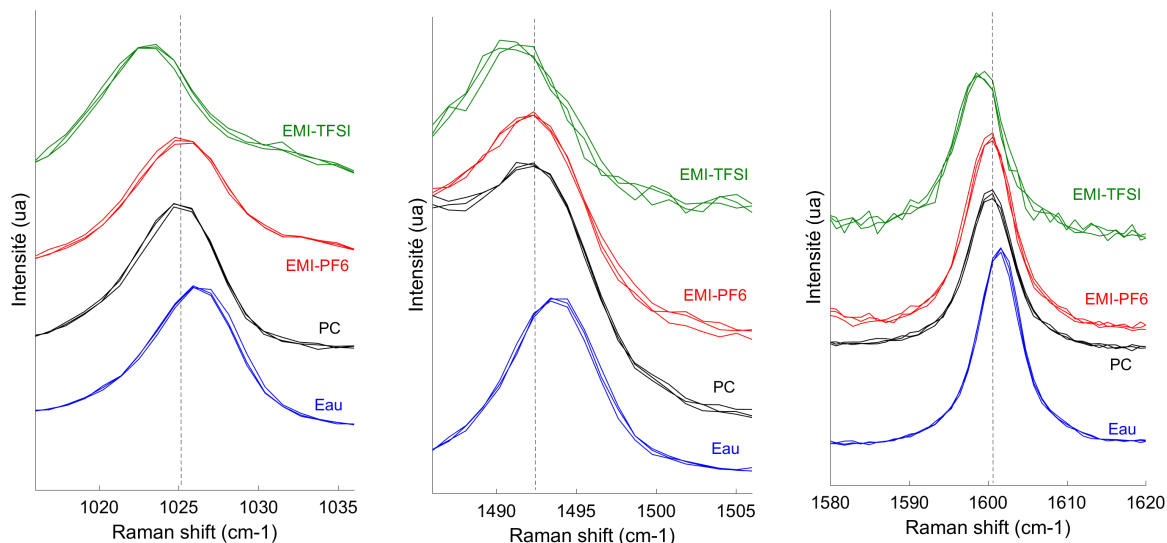


FIGURE 3.12 – Comparaison modes de résonance du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ dans différents solvants. Pics à 1025, 1492 et 1600 cm^{-1}

Les pics Raman dépendent du solvant et de la couche de solvation formée autour du cobalt ; pour les pics dont nous observons des décalages importants, nous pouvons tracer la valeur du déplacement de ces pics Raman par rapport à la masse molaire du solvant ou de l'entropie standard de réaction du cobalt (par exemple, pour le pic à 1025 cm^{-1} , figure 3.13)

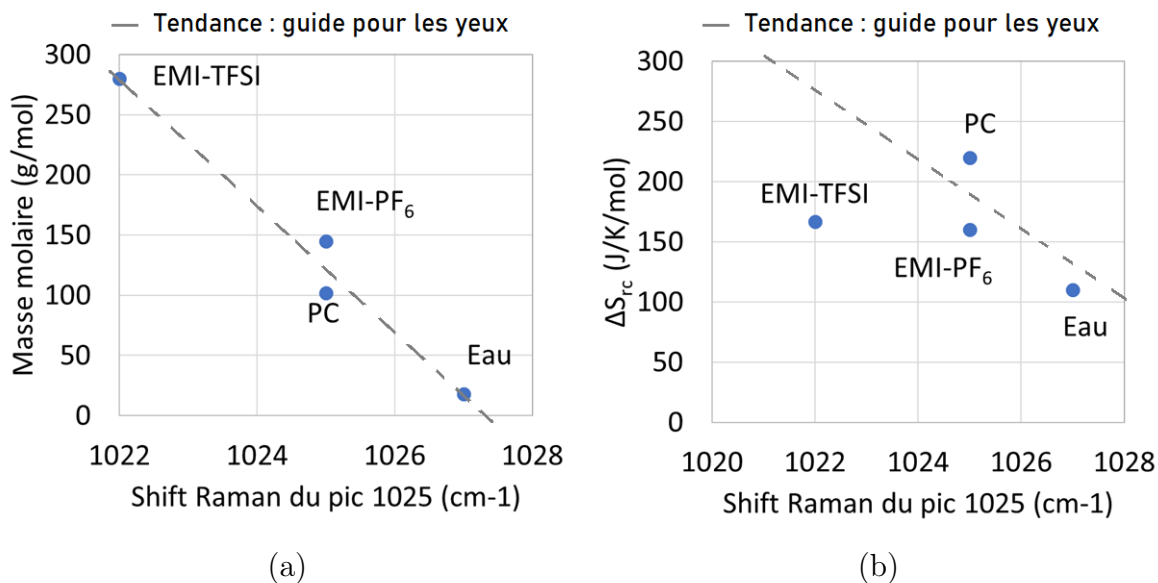


FIGURE 3.13 – Décalage Raman du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dans l'EMI-TFSI, l'EMI-PF₆, le PC et l'eau par rapport à : (a) la masse molaire des solvants et (b) l'entropie standard de réaction mesurée à partir du coefficient Seebeck.

Un décalage Raman plus faible est relié à une plus grande masse molaire de solvant dans l'enveloppe de solvation ($\text{H}_2\text{O} < \text{PC} < \text{EMI-PF}_6 < \text{EMI-TFSI}$). Il semble que le décalage soit davantage corrélé à la masse molaire du solvant plutôt qu'à l'intensité des

interactions entre le cobalt et le solvant (ΔS_{rc}°). Pour ces pics, les décalages Raman ne sont pas le bon indicateur pour étudier l'entropie standard de réaction entre les différents solvants.

On observe également des différences significatives des décalages Raman de $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ en fonction des solvants eau, propylène carbonate et EMIM-TFSI sur les pics de plus haute fréquence (figure 3.14). Au contraire de ce que nous avons observé dans le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$, les pics dans l'EMI-TFSI semblent être décalés vers les plus grands nombre d'onde par rapport aux autres solvants. Ce comportement curieux pourrait être dû aux contre-ions des sels de cobalt différents selon le solvant (contre-ion de TFSI^- dans l'EMI-TFSI, PF_6 pour le PC et Cl_2 pour l'eau). Une analyse plus en détail des pics Raman en fonction du contre-ion dans le même solvant peut éclaircir cet effet.

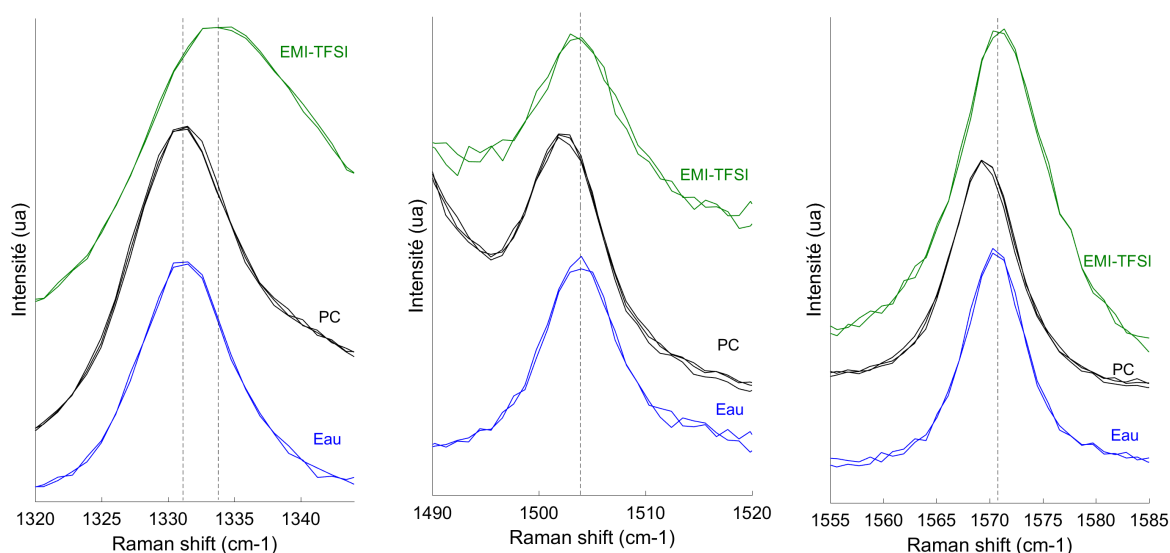


FIGURE 3.14 – Comparaison modes de résonance du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ dans différents solvants - décalages

Modes de vibration Raman du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dans le PC+EMI-TFSI

Nous effectuons des mesures en mélangeant carbonate de propylène et liquide ionique EMI-TFSI comme pour l'étude du coefficient Seebeck figure 3.8. Le même sel de $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{TFSI}_2$ a été dissous dans ces deux liquides à la même concentration de 50mM, avant de mélanger ces deux solutions mères pour obtenir différentes fractions volumiques PC:EMI-TFSI : 5:0, 4:1, 3:2, 2:3, 1:4, 0:5. Les trois pics de résonance Raman du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ les plus marqués sont présentés à la figure 3.15. Les pics de résonance Raman du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ dans l'EMI-TFSI pur sont légèrement décalés vers les plus hautes fréquences, par rapport à tous les autres mélanges avec une part de PC. Cette observation tend à indiquer que dès 20% de carbonate de propylène, l'ion $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ se solvate préférentiellement autour du PC.

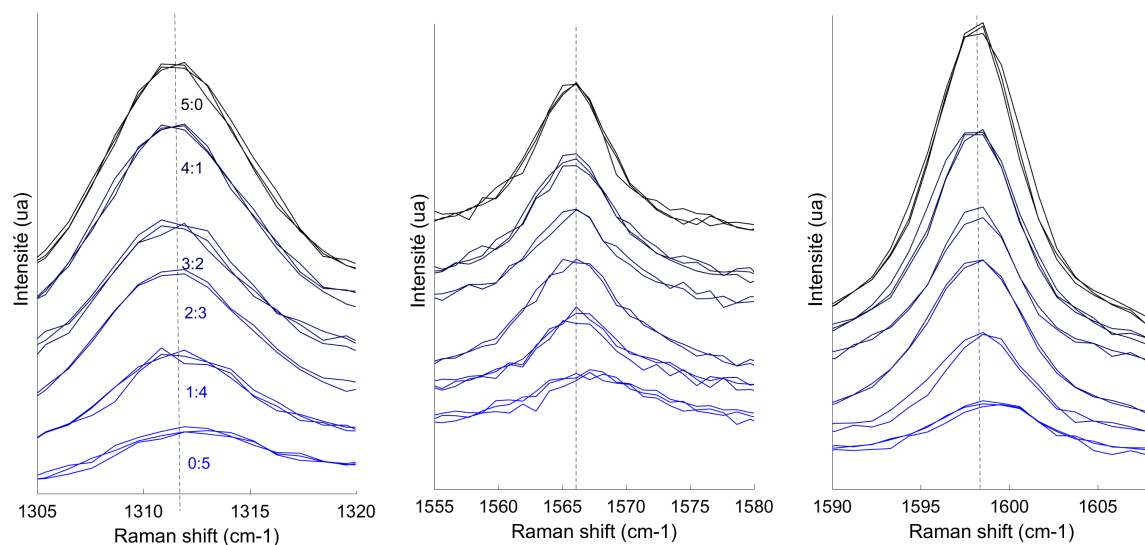


FIGURE 3.15 – Comparaison des pics Raman du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ dans différents solvants. Dégradés de noir au bleu : $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ dans un mélange PC:EMI-TFSI du PC pur (noir) à l'EMI-TFSI pur (bleu).

Les mêmes mesures avec cette fois ci le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ à la place du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ sont obtenues figure 3.16. Entre le liquide ionique pur et le mélange avec 20% de PC, le décalage Raman indique de la même façon que l'ion $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ semble se solvater préférentiellement avec le PC.

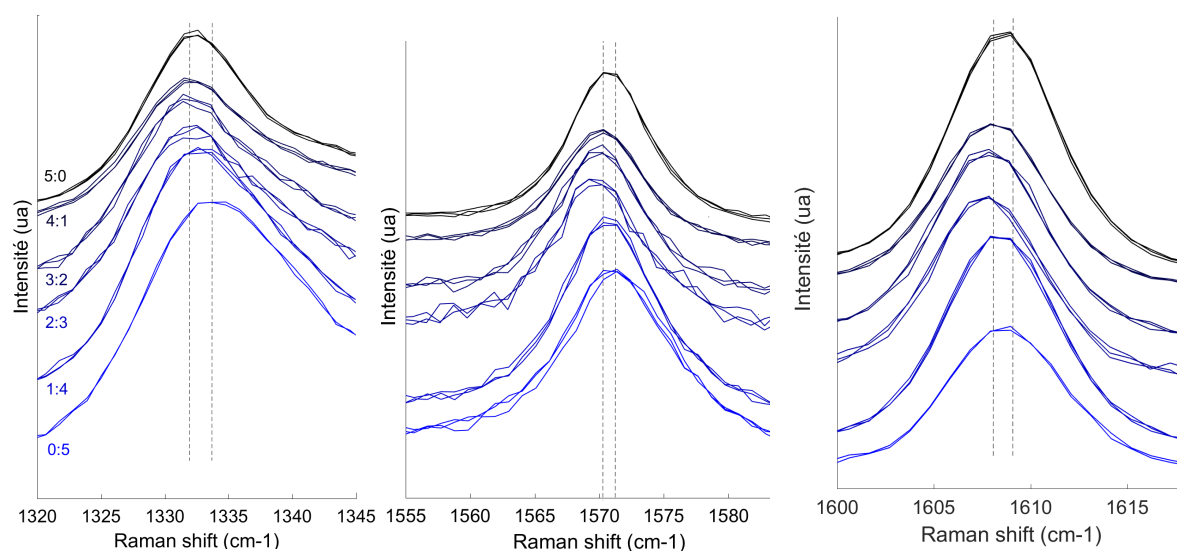


FIGURE 3.16 – Comparaison modes de résonance du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ dans différents solvants. Dégradés de noir au bleu : $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ dans un mélange PC:EMI-TFSI du PC pur (noir) à l'EMI-TFSI pur (bleu).

3.4.3 Discussion

Dans les paragraphes précédents, nous avons d’abord remarqué que le changement de l’état d’oxydation du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ à $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ modifie significativement certains pics Raman (tableau 3.3). Certains modes de vibration des ligands bipyridine sont affectés par la charge de l’ion, induisant un changement de son entropie structurale. Ces observations renforcent les hypothèses sur l’origine des importants coefficients Seebeck mesurés pour les couples rédox à base de métaux de transition complexés.

En modifiant le solvant dans lequel on dissout le sel de cobalt, on observe également des modifications des pics Raman. Ces décalages des pics ne peuvent pas être reliés directement à l’entropie de solvation (donc au coefficient Seebeck) car ils semblent davantage corrélés à la masse molaire du solvant. Cependant, en étudiant le mélange PC + liquide ionique, on a pu observer à la fois pour les deux états du $\text{Co}(\text{bpy})_3$ que les ions semblent se solvater préférentiellement dans le carbonate de propylène. Ce résultat indique que ce mélange ne permet pas de réaliser l’objectif d’augmenter ΔS_{rc} par la solvation préférentielle d’un des deux états (équation 3.23) tel que l’ont réussi Duan et al.

Effectivement, les mesures de coefficient Seebeck dans ces mélanges confirment qu’il n’y pas de maximum de Se avec l’ajout de liquide ionique dans le carbonate de propylène. Cependant, si le PC solvate préférentiellement les ions par rapport au liquide ionique dès une fraction volumique de 20%, on aurait pu s’attendre à un coefficient Seebeck constant autour de 2,25mV/K pour toutes les fractions volumique de $\text{PC} > 20\%$ alors qu’on observe plutôt un comportement linéaire de Se avec la fraction volumique. Nous pouvons faire plusieurs hypothèses pour expliquer ces différences :

- Les interactions non-covalentes ne représentent pas une part significative de l’entropie de solvation des ions $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$. On peut alors revenir au modèle empirique présenté à la section 3.3. Les constantes diélectriques des liquides ioniques sont relativement mal connues. Pour l’EMI-TFSI et l’EMI-BF₄, Weingärtner et al. retiennent des valeurs ϵ_r respectives de 12,3 et 12,9 ainsi que des valeurs de 0,676 et 0,71 pour la polarité de Reichardt E_T^N . Ces valeurs de ϵ_r sont parmi les plus faibles. Même si à notre connaissance le terme $\frac{d\epsilon_r}{dT}$ n’est pas rapporté dans la littérature et ne permet pas de calculer $\Delta S_{rc, \text{born}}^o$, la tendance générale du comportement de ΔS_{rc}^o avec ϵ_r indique que l’on devrait s’attendre à des grandes valeurs de ΔS_{rc}^o . Ce n’est pourtant pas ce que l’on observe expérimentalement. Au contraire, en prenant le coefficient E_T^N , les liquides ioniques sont classés parmi les liquides très polaires, comme le formamide ($E_T^N = 0,775$, $|Se| = 1,4\text{mV/K}$) ou le méthanol ($E_T^N = 0,79$, $|Se| = 1,75\text{mV/K}$), qui ont expérimentalement des valeurs de ΔS_{rc}^o et de Se inférieures à celle du carbonate de propylène. Pour approfondir cette hypothèse et mieux comprendre le comportement linéaire de ΔS_{rc}^o avec la fraction volumique, il faudrait étudier ϵ_r et la polarité dans ses mélanges.
- La spectroscopie Raman et le coefficient Seebeck ne mesurent pas les mêmes interactions. Pour la spectroscopie Raman, les propriétés mesurées sont celles de bulk, au sein du liquide. Pour le coefficient Seebeck, les mesures sont caractérisées par les mécanismes à la surface des électrodes. Or, des travaux ont montré que les environnements ioniques de surface peuvent être différents de ceux de bulk [162].

3.5 Puissance

A la suite des mesures de tension en configuration de circuit ouvert pour étudier le coefficient Seebeck, nous effectuons des mesures de puissance pour certains des électrolytes étudiés dans les précédentes sections. Nous étudions le courant et la tension en sortie du dispositif thermoélectrique en connectant une charge électrique de résistance variable entre les électrodes, selon le schéma décrit en introduction à la figure 1.6. Le gradient de température est toujours appliqué par le haut (configuration sans convection), avec des valeurs $T_{haut} = 50^{\circ}\text{C}$ et $T_{bas} = 20^{\circ}\text{C}$. Les liquides mesurés sont les mélanges de propylène carbonate (PC) et de liquide ionique EMI-TFSI et EMI-BF₄. L'objectif est de mesurer s'il est possible de combiner les bonnes propriétés de conductivité électrique des liquides ioniques avec la faible viscosité du solvant organique PC pour optimiser la puissance de sortie.

Les caractéristiques courant-tension et courant-puissance de ces deux électrolytes sont présentées figure 3.17.

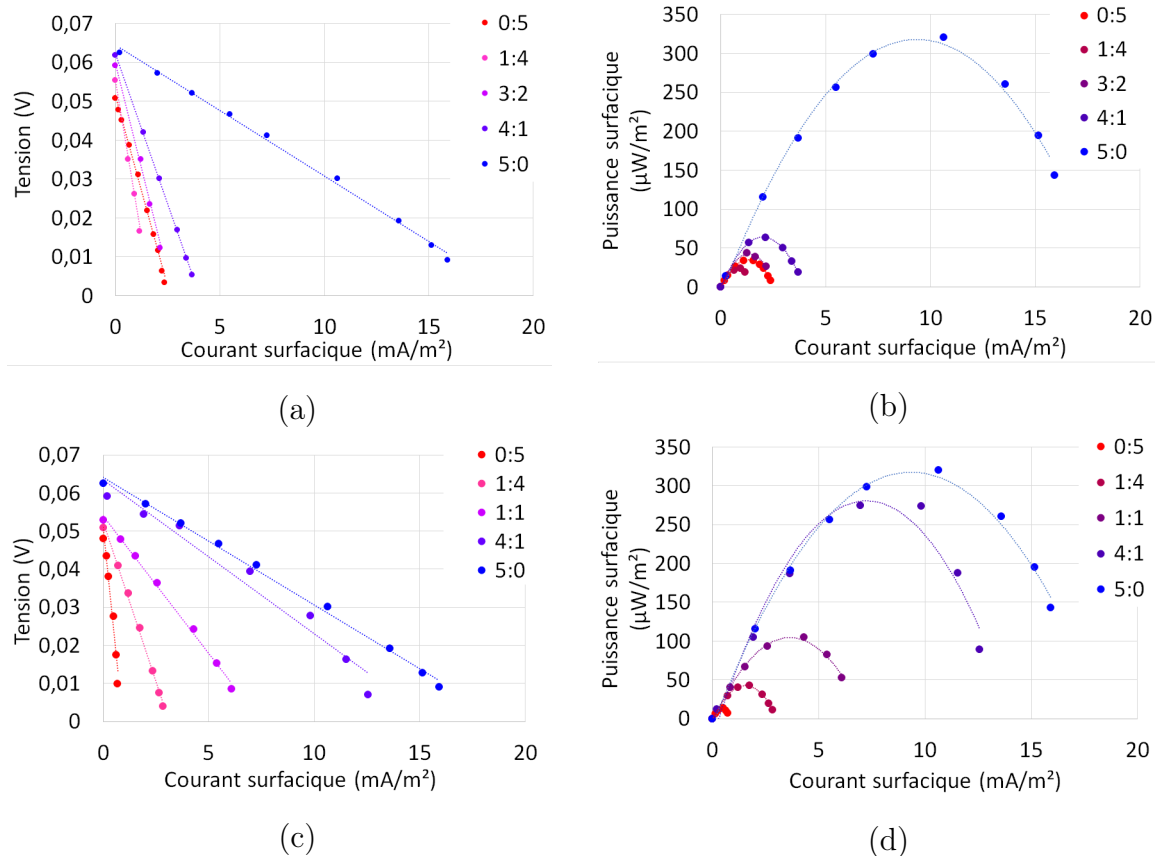


FIGURE 3.17 – Caractéristiques courant-tension (a) et (c) et courant-puissance (b) et (d) pour le couple du cobalt dissous dans des mélanges liquide ionique/propylène carbonate avec pour liquide ionique l’EMI-TFSI ((a) et (b)) et l’EMI-BF₄ ((c) et (d)). Température appliquée $T_{haut} = 50^{\circ}\text{C}$ et $T_{bas} = 20^{\circ}\text{C}$

Nous remarquons d’abord que pour tous les mélanges, le comportement des caractéristiques $I - U$ suit en première approximation celui du générateur de Thévenin (partie

2.5.1) en $U = V_{oc} - R_{int} \cdot I$ avec une résistance R_{int} que l'on peut assimiler à la résistance interne de la cellule. Cette courbe correspond également au modèle linéarisé des équations obtenu au chapitre précédent. La légère déviation de la caractéristique $I - U$ est aussi cohérente avec le modèle développé de cellule thermogalvanique (forme légèrement concave pour les plus grands courants comme sur la figure 2.5).

Pour ces mélanges, les courants et puissances maximales sont décroissants avec la part de liquide ionique. La viscosité semble être le paramètre clé pour optimiser le transport des charges ioniques dans le liquide. La viscosité dans le PC (de 2,5mPa.s) est un ordre de grandeur plus faible que celle dans les liquides ioniques EMI-BF₄ et EMI-TFSI (respectivement 38 et 35,5 mPa.s). La puissance maximale est observée dans le PC pur. Pour les mélanges PC/EMI-BF₄, nous avons comparé ces résultats avec des mesures effectuées à 30K de plus ($T_{haut} = 80^\circ\text{C}$ et $T_{bas} = 50^\circ\text{C}$). Les résultats sont présentés figure 3.18. L'augmentation de la température de la cellule de 30K amène également à une augmentation de la puissance de sortie de 40%. Cette augmentation est attribuée à la baisse de la viscosité du liquide qui augmente le coefficient de diffusion et augmente le transport des oxydants et réducteurs entre l'anode et la cathode.

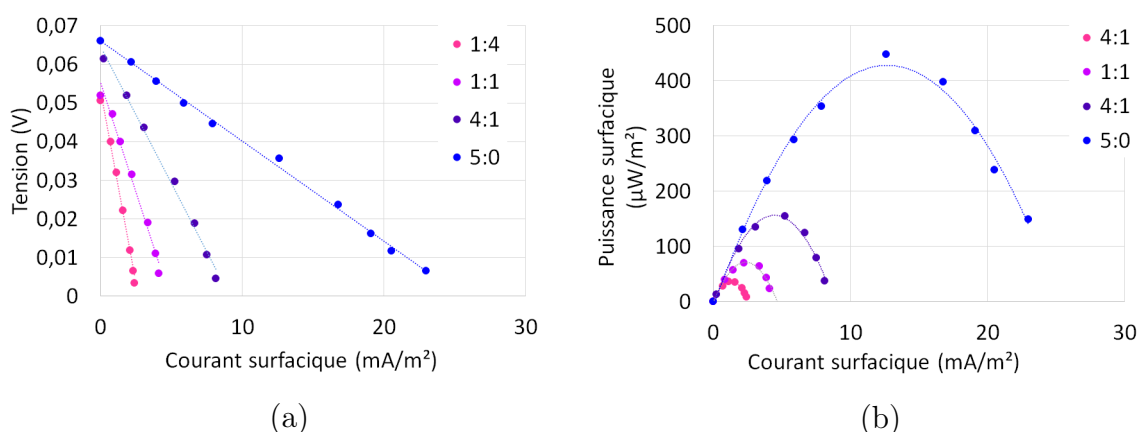


FIGURE 3.18 – Caractéristiques courant-tension (a) et courant-puissance (b) de mélanges PC:EMI-BF₄ avec les températures appliquées $T_{haut} = 80^\circ\text{C}$ et $T_{bas} = 50^\circ\text{C}$

Enfin, pour le propylène carbonate, nous avons mesuré les caractéristiques I-U et I-P en configuration avec convection, en appliquant les mêmes différences de température mais en chauffant par le bas, figure 3.19. Comme sans convection, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la puissance maximale P_{max} de 65%. Enfin, comme attendu, les puissances de sortie sont très augmentées par la convection. La puissance est multipliée par 4 pour les températures 50/20°C et par 5 pour 80/50°C. Les puissances maximales extraites de la figure 3.19 sont respectivement de 6,5 et 11,3mW/m² pour les configurations de 20/50°C et 50/80°C soit 7,2 et 12,6µW/K²/m² normalisé par le gradient de température.

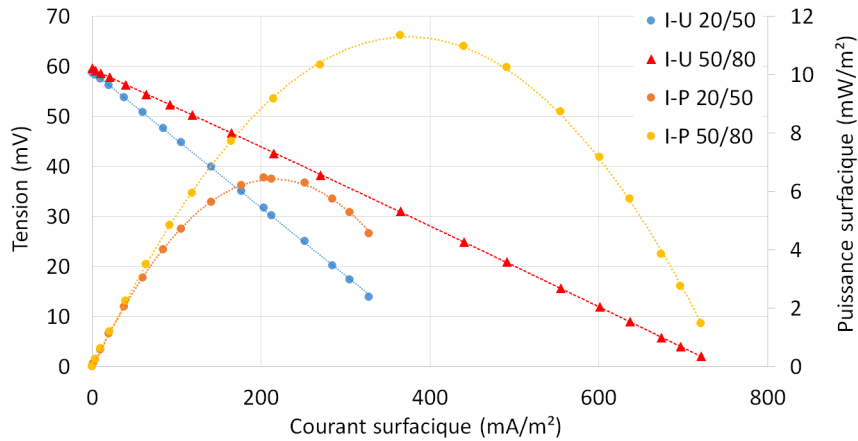


FIGURE 3.19 – Caractéristiques I-U (axe des ordonnées à gauche) et I-P (à droite) de la cellule en configuration avec convection. Couple rédox du cobalt dissout à 3mM dans le propylène carbonate

Même si les performances thermoélectriques de puissance n'étaient pas le premier objectif de ce chapitre, (concentrations en couple rédox très faible), nous pouvons noter qu'en ordre de grandeur, ces valeurs sont comparables à celles des dispositifs les plus performants. Zhang et al. [140] rapportent une puissance maximale de $12\text{W}/\text{m}^2$ pour le couple du ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ dissout à 0,9M dans l'eau, pour une différence de température de 81K. Cette valeur correspond à une puissance ramenée à la température de $1.80\text{ mW}/\text{K}^2/\text{m}^2$, soit 250 fois plus que notre puissance maximale mesurée à 20/50°C, ce qui correspond environ au rapport des concentrations de 300 entre leurs travaux et le notre. Il faut enfin préciser que la puissance de $12\text{W}/\text{m}^2$ est obtenue avec une distance entre les électrodes de 2,6mm, soit près de 3 fois moins que les 7mm de notre dispositif, ce qui tend également à multiplier le courant de la cellule thermoélectrique.

Nous pouvons également noter que le couple rédox du cobalt dissout dans le PC permet d'obtenir une puissance près de 2 fois plus importante que le couple rédox du ferrocyanure dissout dans l'eau, en ramenant à une concentration égale. Nous avons en effet mesuré dans la même cellule une puissance maximale de $23\text{mW}/\text{m}^2$ pour un électrolyte de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ dissout à 20mM dans l'eau, ce qui correspondrait à une puissance maximale de $3,45\text{mW}/\text{m}^2$ dans un électrolyte plus dilué à 3mM, par rapport aux $7,2\text{mW}/\text{m}^2$ obtenus pour l'électrolyte de $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dans le PC.

Le tableau 3.4 synthétise ces valeurs de puissances maximales P_{max} mesurées dans ces électrolytes.

Couple rédox	Liquide	T_{haut}/T_{bas} (°C)	P_{max} (mW/m ²)	$P_{max}/\Delta T^2$ ($\mu\text{W}/\text{m}^2/\text{K}^2$)
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$, 3mM	PC	50/80	11,3	12,6
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$, 3mM	PC	20/50	6,5	7,2
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$, 3mM	PC	80/50	0,32	0,36
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$, 3mM	PC	50/20	0,45	0,5
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$, 3mM	EMI-TFSI	50/20	0,034	0,038
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$, 3mM	EMI-BF ₄	50/20	0,014	0,016
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, 20mM	Eau	20/50	23	26
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, 20mM	Eau	50/20	2,3	2,6
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, 0,9M	Eau	9/90	12000 [140]	1800
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$, 0,1M	EMI-B(CN) ₄	60/130	200 [134]	41

TABLE 3.4 – Synthèse des puissances maximales mesurées pour différents couples rédox, solvants et températures.

Chapitre 4

Effets thermoélectriques dans les ferrofluides à base de liquides ioniques

4.1 Motivation

Au chapitre 2, nous sommes arrivés, à partir des relations de réciprocité de Onsager, à l'expression du coefficient Seebeck suivante :

$$S_e^{ini} = \frac{1}{e} \left(-\Delta S_{rc}^o + \sum_{i=1}^p \frac{t_i \widehat{S}_i}{\xi_i} \right) \quad (4.1)$$

$$S_e^{stat} = \frac{1}{e} \left(-\Delta S_{rc} + \sum_j \lambda_j \widehat{S}_j \right) \quad (4.2)$$

avec ΔS_{rc}^o l'entropie standard de réaction, i les indices de toutes les espèces chargées en solution, $t_i = \sigma_i / \sigma_{tot}$ le nombre d'Hittorf, ou part de la conductivité ionique de l'espèce i sur la conductivité totale, \widehat{S}_i l'entropie de transfert d'Eastman, ξ_i la charge dynamique effective et λ_j les coefficients stoechiométriques des espèces participant à la réaction chimique. Les coefficients Seebeck S_e^{ini} et S_e^{stat} sont mesurés respectivement, dès l'application du gradient de température (concentrations uniformes) et à l'équilibre de Soret (après thermodiffusion de toutes les espèces en solution).

Au chapitre précédent 3, nous avons étudié le terme thermogalvanique plus en détails. Comme les entropies de transfert d'Eastman \widehat{S} évoluent en ordre de grandeur avec le volume des particules, nous avons pu négliger le terme de thermodiffusion ; toutes les particules mises en jeu étaient de petite taille et les entropies de transfert d'Eastman négligeables par rapport à ΔS_{rc} . L'équation 4.1 montre qu'il est en théorie possible d'augmenter S_e^{ini} d'un système par l'ajout de particules avec une forte entropie de transfert d'Eastman \widehat{S} (avec le bon signe).

Ce modèle théorique a été vérifié expérimentalement dans trois solutions colloïdales de nanoparticules magnétiques (*ferrofluides* ou FF) par les groupes SPHYNX (CEA Saclay) et PHENIX (Sorbonne Université, CNRS). La stratégie consiste à obtenir la valeur de l'entropie de transfert d'Eastman des nanoparticules colloïdales \widehat{S}_{NP}^0 et ξ_{NP}^0 (limite

de dilution infinie) à partir de mesures de conductivité ionique ainsi que de la variation du coefficient Seebeck initial en fonction de la fraction volumique Φ de nanoparticules $\Delta S e^{ini} = S e^{ini}(\Phi) - S e^{ini}(0)$. Ces résultats sont ensuite comparés avec les valeurs obtenues par des mesures de thermodiffusion (coefficients de diffusion D_{NP}^0 et Soret S_T de nanoparticules) par Forced Rayleigh Scattering Spectroscopy (FRS). Ces mesures en fonction de Φ permettent aussi de déduire les charges dynamiques effectives ξ_{NP}^0 et entropie de transfert d'Eastman \widehat{S}_{NP}^0 . Les accords quantitatifs de \widehat{S}_{NP}^0 et ξ_{NP}^0 déterminés par ces deux approches confirment la validité du modèle théorique.

Dans ce chapitre, nous poursuivons cet objectif de vérifier expérimentalement s'il est possible d'augmenter le coefficient Seebeck d'électrolytes par l'ajout de nanoparticules, notamment pour les ferrofluides nouvellement développés à partir de liquides ioniques. Après une étude du coefficient Seebeck et des entropies de transfert d'Eastman, nous étudierons également pour les ferrofluides les plus prometteurs les puissances de sortie en fonction de Φ .

4.2 Résultats déjà obtenus dans les ferrofluides

Des mesures expérimentales ont été effectuées entre 2014 et 2018 dans les ferrofluides à base de solvant organique DMSO, d'eau et de liquide ionique nitrate d'éthylammonium NEA. Les ferrofluides ont été choisis pour leurs grandes valeurs de coefficient Soret S_T parmi les suspensions colloïdales avec des nanoparticules de taille comparable avec une densité de charge surfacique importante. Tous ces ferrofluides sont synthétisés avec des nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sphériques d'une taille moyenne de l'ordre de 7nm de diamètre.

4.2.1 Ferrofluides à base de DMSO

En 2015, Huang et al. [123] mesurent le coefficient Seebeck initial du couple ferrocene ferrocenium Fc^+/Fc dissous à 4mM dans le DMSO. Les nanoparticules dispersées sont enrobées par une couche d'adsorption appelée *coating* pour stabilisation ionique par des groupes OH_2^+ (à pH acide), dont les charges positives sont compensées par des contre-ions perchlorate ClO_4^- . Ces liquides sont synthétisés chimiquement en suivant le protocole de I.T. Lucas et al. [85] d'après la méthode de Massart et al. [47]. Ils observent une diminution linéaire du coefficient Seebeck avec la fraction volumique Φ de nanoparticules ajoutées (allant de 0% à 1%) figure 4.1.

En négligeant a priori les contributions des contre-ions, les auteurs estiment le terme thermodiffusif par une relation linéaire :

$$\frac{t_{NP}\widehat{S}_{NP}}{\xi_{NP}} = \frac{\sigma_{NP}\widehat{S}_{NP}}{\sigma_{tot}\xi_{NP}} = \frac{\xi_{NP}^2 e^2 n D_{NP}\widehat{S}_{NP}}{k_B T \sigma_{tot}\xi_{NP}} \quad (4.3)$$

avec $n = \Phi/V_{NP}$ le nombre de nanoparticules et D_{NP} leur coefficient de diffusion. Le rapport D_{NP}/σ_{tot} est supposé constant en fonction de la température. La charge dynamique effective des nanoparticules est évaluée par FRS et estimée à 30. La relation 4.3 permet

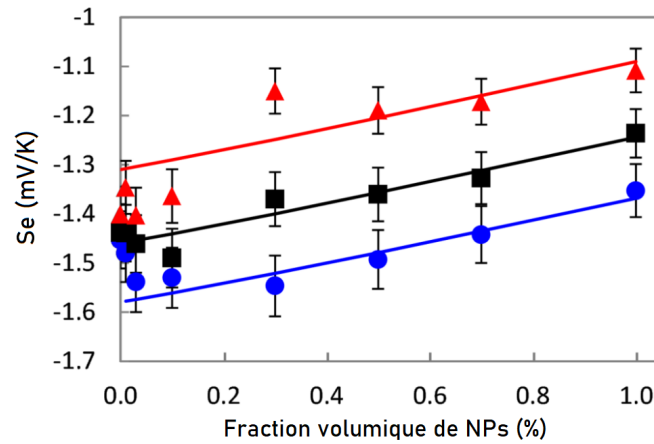


FIGURE 4.1 – Coefficient Seebeck du couple Fc^+/Fc dans le DMSO en fonction de la fraction volumique Φ de nanoparticules de maghémite ajoutées, aux températures de 30 (bleu), 40 (noir) et 50°C (rouge). Les lignes continues sont des fits linéaires. Reproduit de [123]

d'établir la dépendance de \widehat{S}_{NP} avec Φ : l'entropie de transfert d'Eastman des nanoparticules \widehat{S}_{NP} est alors évaluée à $\widehat{S}_{NP}^0 \approx 80\text{meV/K}$ pour les deux mesures (Se et S_T). Cette valeur est trois ordres de grandeur supérieure à celle de petits ions dans un électrolyte, permettant de valider l'approximation consistant à négliger la contribution des contre-ions perchlorate. L'effet des nanoparticules va donc dans le sens d'une diminution (en valeur absolue) du coefficient Seebeck.

4.2.2 Ferrofluides aqueux

Entre 2015 et 2017, T. Salez et al. étudient le coefficient Seebeck de ferrofluide aqueux avec le couple rédox du ferro/ferricyanure ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) à 3mM de chaque. Les nanoparticules utilisées sont identiques à celles de l'expérience précédente [148]. Contrairement au ferrofluide à base de DMSO (coating acide), l'addition de nanoparticules dans cet électrolyte est effectuée à pH neutre. Le coating des nanoparticules est effectué par attachement de l'anion citrate Cit^{3-} à la surface.

Des mesures de FRS effectuées par Filomeno et al. [135] ont montré que le coefficient Soret de ces nanoparticules citratées dépend fortement du contre-ion (figure 4.2). Elles invitent à étudier le coefficient Seebeck de ces liquides en fonction du choix du contre-ion. Deux ferrofluides à base d'eau + 3mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ + NPs coating Cit^{3-} sont comparés en modifiant le contre-ion lithium Li^+ et tétrabutylammonium TBuA^+ .

Contrairement au cas précédent, la conductivité totale de ce ferrofluide σ_{tot} est croissante avec la fraction de nanoparticules Φ et cette augmentation est attribuée aux nanoparticules σ_{NP} . La variation de Se^{ini} pour les contre-ions Li^+ et TBuA^+ en fonction de la fraction volumique de nanoparticules est présentée figure 4.3.

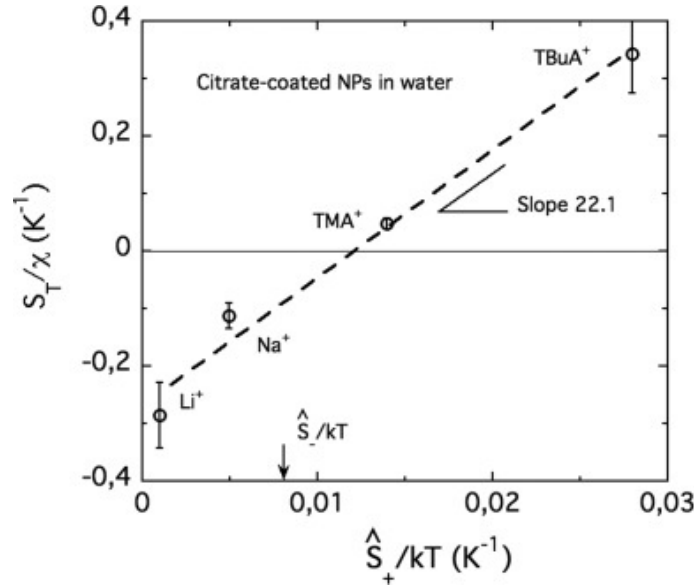


FIGURE 4.2 – Coefficient Soret S_T des nanoparticules de maghémite en fonction du contre-ion et de leur entropie de transfert d'Eastman \hat{S}_+ . Reproduit de [135]

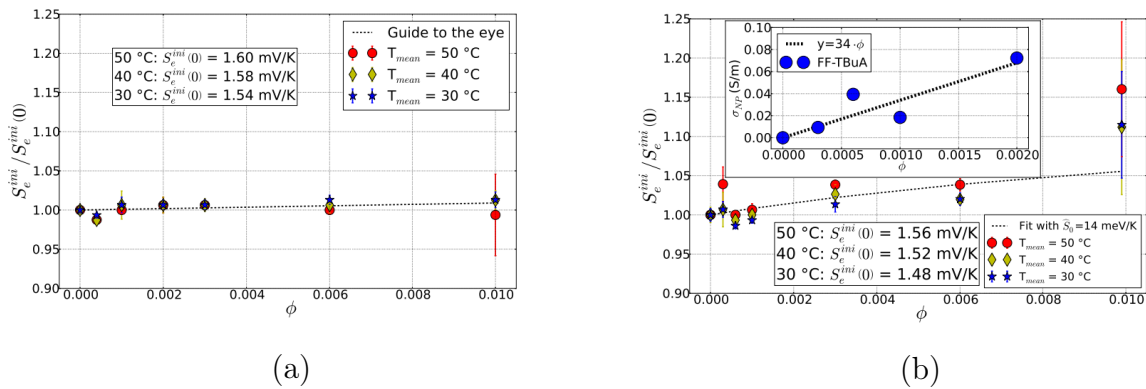


FIGURE 4.3 – Coefficient Seebeck du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4- / 3-}$ dans l'eau en fonction de la fraction volumique Φ de nanoparticules de maghémite ajoutées, aux températures de 30 (bleu), 40 (jaune) et 50°C (rouge), pour le contre-ion : (a) Li^+ et (b) TBuA^+ . Encart : conductivité des nanoparticules. Reproduit de [138]

Pour le liquide avec contre-ion Li^+ , $S_e^{ini}(\Phi)$ est quasi-indépendant de la fraction volumique, probablement du fait des faibles valeurs de \hat{S}_{NP}^0 et/ou ξ_{NP}^0 .

En revanche, pour le contre-ion TBuA^+ , S_e^{ini} est croissant avec Φ . Les entropies de transfert d'Eastman des ions (ferro-ferricyanure, lithium et TBuA) sont tabulées et prises en compte, même si elles sont a priori plus faibles que celle des nanoparticules. D'après les mesures de conductivité et de S_e^{ini} , la charge dynamique effective ξ_{NP}^0 des nanoparticules citratées est estimée à environ $-300e$ et l'entropie de transfert d'Eastman à $\hat{S}_{NP}^0 \approx 14 \text{ meV/K}$. Cette valeur est 5 fois plus faible que celle obtenue dans le ferrofluide à base de DMSO mais reste entre 1 et 2 ordres de grandeur supérieure à celle des ions

aqueux conventionnels. Les observations de T. Salez [138] mettent en lumière l'importance du contre-ion pour l'entropie de transfert d'Eastman.

4.2.3 Ferrofluide à base de liquide ionique NEA

Les propriétés thermoélectriques d'un ferrofluide à base du liquide ionique de nitrate d'éthylammonium (NEA) ont été étudiées par K. Bhattacharya et al. [155] en 2018. Dans ce ferrofluide, les nanoparticules sont préparées avec un coating d'ion citrate Cit^{3-} et contre-ion de sodium Na^+ . Les auteurs étudient les coefficients Seebeck des couples rédox I_2/I^- avec les sels de I_2/LiI (EAN-FF1) et I_2/NaI (EAN-FF2) dissous dans ces ferrofluides, à respectivement 10mM et 3mM. La figure 4.4 présente les coefficients Seebeck initiaux des liquides respectifs en fonction de la fraction volumique Φ de nanoparticules.

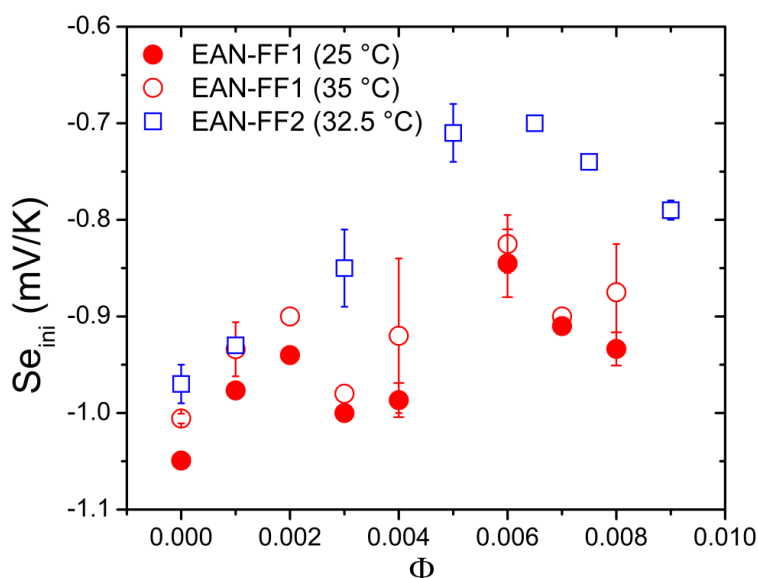


FIGURE 4.4 – Coefficient Seebeck du couple I_2/LiI (EAN-FF1) et I_2/NaI (EAN-FF2) dans le liquide ionique NEA en fonction de la fraction volumique ajoutée de NPs.

Pour les deux FFs, l'addition de nanoparticules fait décroître le coefficient Seebeck. L'entropie de transfert d'Eastman des nanoparticules est alors évaluée à environ 150meV/K, pour une charge dynamique effective positive de 55, en accord avec les valeurs déduites de mesures de thermodiffusion par FRS. Ce résultat suggère que ce modèle théorique s'applique aussi bien dans les électrolytes faibles que les électrolytes forts comme les liquides ioniques.

4.3 Ferrofluide à base de liquide ionique EMI-TFSI

Nous avons étudié deux nouveaux ferrofluides (FF) à base du liquide ionique EMI-TFSI avec le couple rédox du cobalt $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ déjà étudié dans les solvants et liquides ioniques au chapitre 3. Par rapport au NEA, les molécules de EMI-TFSI sont plus grandes et plus anisotropes, pouvant induire des différences importantes sur l'entropie de transfert d'Eastman des nanoparticules.

4.3.1 Présentation des ferrofluides

Comme pour les ferrofluides déjà étudiés antérieurement, les dispersions de nanoparticules dans le liquide ionique sont préparées par le laboratoire PHENIX (Sorbonne Université, J. Riedl et al.) selon le processus précisé en référence [159]. Les nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont sphériques et d'un diamètre moyen de 7,6nm. Elles portent à leur surface une charge structurale positive Z_0 d'environ 500-600e (correspondant à environ $3e/\text{nm}^2$ de surface). Pour assurer la stabilité colloïdale des nanoparticules, elles sont entourées de co-ions à leur surface appelés zwitterions (ou ions hybrides ou amphions). Les zwitterions sont des espèces moléculaires qui possèdent deux charges élémentaires de signes opposés portées par des atomes non adjacents. Nous étudions deux ferrofluides préparés avec deux types de zwitterions différents. Le premier FF est constitué de nanoparticules avec un coating "deprotonated 1-(4-Sulfobutyl)-3-methylimidazolium" (abrégé SBMIM $^\pm$) et le second un coating de "1-Methyl-3-(hexylphosphonate)imidazolium" (abrégé PAC $_6$ MIM $^\pm$). Les zwitterions qui s'attachent aux nanoparticules sont présentés à la figure 4.5.

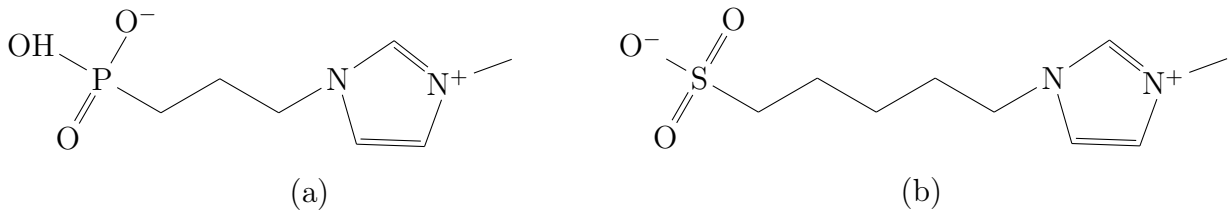


FIGURE 4.5 – Zwitterions : (a) SBMIM $^\pm$ (b) PAC $_6$ MIM $^\pm$

Les co-ions SBMIM $^\pm$ d'une part et PAC $_6$ MIM $^\pm$ d'autre part viennent former des liaisons électrochimiques à la surface par leur charge opposée (coating) et assurent la stabilité colloïdale comme schématisé sur la figure 4.6. Ces ferrofluides sont désormais respectivement nommés FF-SBMIM et FF-PAC $_6$.

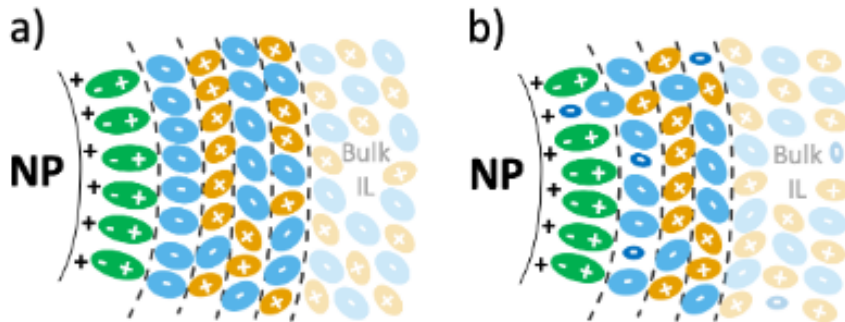


FIGURE 4.6 – Représentation schématique de la formation du coating et des double-couches ioniques à la surface des nanoparticules. Bleu clair : TFSI $^-$, Jaune : EMI $^+$ (a) vert : zwitterion SBMIM $^\pm$ (b) vert : zwitterion PAC $_6$ MIM $^\pm$, bleu foncé : Bromure Br $^-$. Reproduit de [159].

Les contre-ions utilisés et assurant la neutralité électronique du ferrofluide sont les ions TFSI $^-$ et bromure Br $^-$ dans FF-SBMIM et FF-PAC $_6$ respectivement. Les zwitterions ne modifient pas la charge de la surface des nanoparticules, mais des contre-ions

peuvent compenser partiellement cette charge à la surface en formant une couche supplémentaire qui se déplace avec la nanoparticule. On appelle charge dynamique effective ξ_{NP}^0 la résultante de la charge structurale d'une nanoparticule et de ces couches ioniques se déplaçant avec elles (coating et contre-ions liés). Cette charge dynamique effective est difficile à contrôler [155][90]. Pour des nanoparticules de maghémite (diamètre ≈ 7 nm), ξ_{NP}^0 est de l'ordre de 10 à 100 e , et proche de la charge effective structurale z_{NP} (notations du chapitre 2). Dans les deux cas, ces nanoparticules sont dispersées dans le liquide ionique EMI-TFSI (SOLVIONIC), présenté en introduction et étudié au chapitre précédent. Nous pouvons noter que le contre-ion utilisé pour le premier ferrofluide est identique à l'anion du liquide ionique de bulk (le TFSI⁻). En pratique, on dispose d'un ferrofluide préparé avec une fraction volumique de nanoparticules de 1%. Ce ferrofluide est ensuite dilué avec une solution de liquide ionique EMI-TFSI pur pour obtenir une fraction de nanoparticules variée entre 0 et 1%. Le couple rédox du cobalt Co(bpy)₃^{3+/2+} est enfin ajouté en concentration de 10mM. Les composants de ces deux ferrofluides sont récapitulés au tableau 4.1.

Nom	NPs	Taille	Z_0	Coating	Contre-ion	Liquide ionique	Rédox
FF-SBMIM	Fe ₂ O ₃	7,6nm	500-600	SBMIM [±]	TFSI ⁻	EMI-TFSI	Co(bpy) ₃ ^{3+/2+} à 5mM
FF-PAC ₆				PAC ₆ MIM [±]	Br ⁻		

TABLE 4.1 – Ferrofluides étudiés

4.3.2 Propriétés thermodiffusives des FF par mesures FRS

Dans l'analyse qui suit sur les propriétés thermoélectriques et diffusives des ferrofluides, nous avons utilisé les valeurs obtenues expérimentalement de coefficients de diffusion D_{NP}^0 , charge dynamique effective ξ_{NP}^0 et entropie de transfert d'Eastman \widehat{S}_{NP}^0 des nanoparticules par des mesures de spectroscopie de Forced Rayleigh Scattering (FRS). Ces mesures ont été effectuées par le groupe de R. Perzynski au laboratoire PHENIX sur les mêmes ferrofluides (les méthodes de mesures sont précisées en référence [159]).

Le tableau 4.2 synthétise les valeurs de D_{NP}^0 , coefficients Soret S_T (gradient de concentration divisé par gradient de température) ainsi que \widehat{S}_{NP}^0 et ξ_{NP}^0 . Notons que dans ces mesures, D_{NP}^0 et S_T sont déterminés directement à partir des expériences alors que ξ_{NP}^0 et \widehat{S}_{NP}^0 sont déduits en utilisant un modèle appliqué à l'évolution du coefficient Soret avec Φ (équations 2.71 et 2.75).

Mesures FRS		Déduit d'un modèle	
D_{NP}^0 (m ² /s)	S_T (/K)	\widehat{S}_{NP}^0 (meV/K)	ξ_{NP}^0 ($\cdot e$)
10 ⁻¹²	0,18	220	60-100

TABLE 4.2 – Propriétés physiques du ferrofluide FF-SBMIM mesurées par FRS et déduites du modèle. Mesures effectuées par le laboratoire PHENIX.

Alors que les valeurs de S_T ont été mesurées sur une large gamme de température et de concentration Φ de nanoparticules pour le FF-SBMIM, la dépendance en température de S_T et de D_{NP}^0 n'a été examinée qu'à une seule concentration ($\Phi=0,96\%$) pour le FF-PAC₆ (étude en cours). Cependant, les premières valeurs obtenues à température ambiante de $D_{NP}^0 \approx 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ et $S_T \approx 6\text{meV}/\text{K}$, sont proches de celles du FF-SBMIM. La dépendance de S_T avec T (figure 4.7) pour ces deux FF nous permet aussi de supposer que les valeurs de \widehat{S}_{NP}^0 et ξ_{NP}^0 sont similaires.

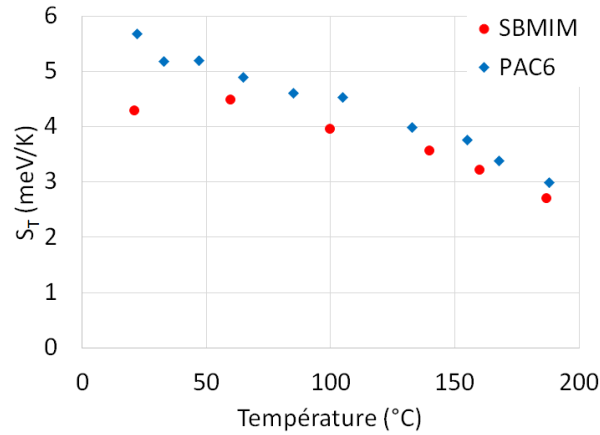


FIGURE 4.7 – Comparaison des coefficients Soret S_T en fonction de la température pour le FF-SBMIM ($\Phi=0,96\%$) et le FF-PAC₆ ($\Phi=0,96\%$).

4.3.3 Mesure de la conductivité des ferrofluides

Pour évaluer la contribution du terme thermodiffusif (équation 4.1) et déterminer les valeurs de \widehat{S}_{NP}^0 et ξ_{NP}^0 , nous cherchons d'abord à mesurer les conductivités de chaque espèce σ_i . Ces dernières interviennent dans le coefficient d'Hittorf $t_i = \sigma_i/\sigma_{tot}$. Dans les solvants ordinaires, on s'attend à ce que l'addition de nanoparticules chargées augmente la conductivité totale de la solution. Comme nous l'avons vu dans le cas du ferrofluide aqueux, cela permet d'avoir une estimation du nombre d'Hittorf t_{NP} des nanoparticules. Cette analyse est plus complexe dans les liquides ioniques. Uniquement composé d'ions, le liquide est déjà très conducteur. Les nanoparticules ne sont ni plus densément chargées (ξ_{NP}^0 de l'ordre de environ $100e/(10\text{nm})^3$ pour les NPs par rapport à environ $4700e/(10\text{nm})^3$ pour l'EMI-TFSI), ni plus mobiles (coefficient de diffusion $D_{NP}^0 \approx 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ par rapport 10^{-11} pour l'EMI⁺ et TFSI⁻). Elles n'ont donc a priori pas tendance à sensiblement augmenter la conductivité totale de la solution. Néanmoins, nous l'avons mesurée en fonction de Φ de nanoparticules pour les deux ferrofluides, présentée figure 4.8.

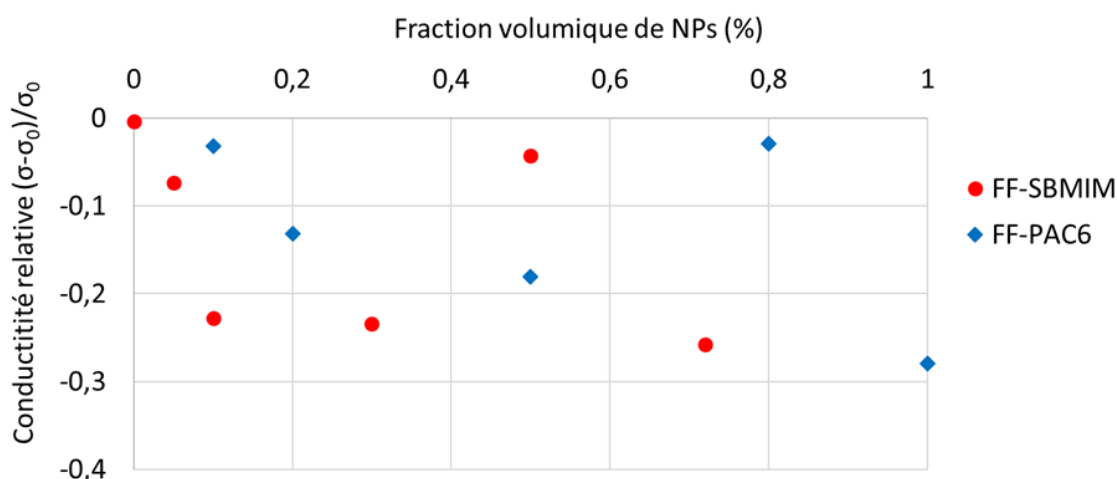


FIGURE 4.8 – Conductivité relative $(\sigma(\Phi) - \sigma_0)/\sigma_0$ des ferrofluides FF-SBMIM et FF-PAC₆ en fonction de la fraction volumique Φ . $\sigma_0=8\text{mS}/\text{cm}^2$. Les conductivités détaillées en fonction de la température sont présentées en annexe A.2.2.

On mesure une conductivité à 25°C de $\sigma_0 = 8\text{mS}/\text{cm}$ pour le liquide ionique pur, soit une valeur légèrement inférieure à celle mesurée par le fournisseur SOLVIONIC (9,1ms/cm). La différence peut être attribuée aux incertitudes de mesure comme la taille de la cellule (surface des électrodes, distance entre elles) ou la température. De façon surprenante, $\sigma(\Phi)$ est décroissante avec l'addition de nanoparticules pour les deux ferrofluides, jusqu'à -25% pour $\Phi=1\%$ de nanoparticules.

Cette diminution de la conductivité avec Φ est troublante par rapport aux comportements observés dans les précédents ferrofluides étudiés. Cependant, nous pouvons envisager quelques mécanismes physiques qui pourraient induire une telle diminution :

1. Une augmentation de la viscosité du liquide. La baisse de 25% de la conductivité entre le liquide sans nanoparticules (8ms/cm) et le ferrofluide à $\Phi=1\%$ de nanoparticules (6ms/cm) correspondrait alors à une augmentation de la viscosité de 33%. Si tel était le cas, on observerait également une baisse du coefficient de diffusion pour Φ qui augmente. Or, les mesures de D_{NP} par FRS montrent au contraire qu'il ne dépend pas significativement de Φ (tableau 4.2). Cette hypothèse est donc peu probable.
2. La baisse du nombre d'espèces ioniques en solution. Certains des ions EMI^+ et TFSI^- étant remplacés par des NPs moins chargés et moins mobiles. Cependant, à $\Phi=1\%$, la conductivité ne pourrait être réduite de plus de 1%, et cette hypothèse n'est pas suffisante.
3. Un effet surfacique comme des nanoparticules qui s'adsorbent aux électrodes. Cela changerait le facteur géométrique L/\mathcal{L} utilisé. En supposant que la conductivité ionique reste en réalité constante avec Φ , la réduction de la conductance observée peut-être reliée à une réduction de la surface effective de l'électrode de environ 33%. C'est l'hypothèse la plus probable. Nous la reformulerons à nouveau plus tard dans ce chapitre et la vérifierons expérimentalement au chapitre suivant. Pour

la suite de notre analyse, nous considérerons alors la conductivité comme constante en fonction de Φ avec $\sigma_{tot}(\Phi) = \sigma_{tot}(0) = 8\text{mS/cm}$.

4.3.4 Coefficient Seebeck initial

Les coefficients thermoélectriques auxquels on a accès expérimentalement sont le coefficient Seebeck initial Se^{ini} , calculé à partir de la mesure de tension ΔV_{oc} dès que le gradient de température est appliqué, ainsi que le coefficient Seebeck stationnaire apparent $Se^{stat,app}$, calculé quand V_{oc} est stabilisé, soit entre deux et quatre heures après l'application des températures. La détermination expérimentale de Se^{ini} et $Se^{stat,app}$ à partir des courbes de tension en fonction du temps est proposée en annexe A.2.1.

Le coefficient Seebeck initial est mesuré en fonction de la fraction volumique de nanoparticules. La figure 4.9 présente le coefficient Seebeck initial $Se^{ini}(\Phi)$ ainsi que la différence entre le coefficient Seebeck initial et la coefficient stationnaire apparent ΔSe des deux ferrofluides.

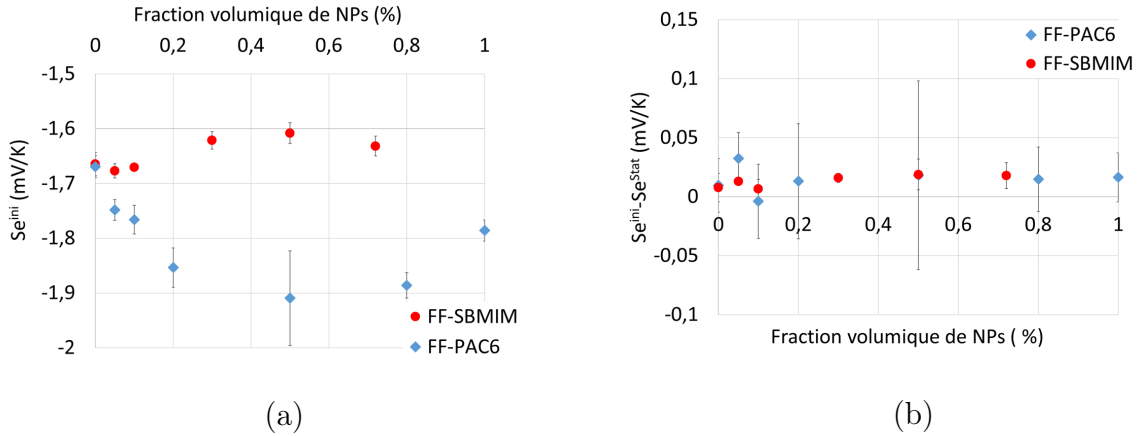


FIGURE 4.9 – Coefficient Seebeck initial Se^{ini} et ΔSe des ferrofluides FF-SBMIM et FF-PAC₆ en fonction de Φ

On constate une différence de comportement très importante en fonction du coating et des contre-ions. Pour le FF-SBMIM, l'addition de nanoparticules tend à légèrement diminuer $|Se^{ini}|$. En revanche, pour le FF-PAC₆, le coefficient $|Se^{ini}|$ croit fortement avec Φ jusqu'à atteindre un maximum autour de 0,5% puis diminue jusqu'à la dernière mesure à $\Phi=1\%$.

Théoriquement, la première stratégie pour accéder à \widehat{S}_{NP}^0 consiste à comparer le coefficient Seebeck stationnaire et le coefficient Seebeck initial, c'est à dire entre le début et la fin de la thermodiffusion :

$$Se^{ini} - Se^{stat} = \Delta Se = \frac{1}{e} \left(\sum_j \lambda_j \widehat{S}_j - \sum_{i=1}^p \frac{t_i \widehat{S}_i}{\xi_i} \right) \quad (4.4)$$

En supposant les entropies de transfert d'Eastman des ions du solvant et du couple rédox négligeables par rapport à celle des nanoparticules, on peut attribuer ΔSe à la thermodiffusion des nanoparticules et ainsi évaluer \widehat{S}_{NP} . Malgré le fait que la température reste

appliquée pendant 4h, on n'observe aucune différence sensible entre Se^{ini} et Se^{stat} (figure 4.9 (b)) : $Se^{ini} - Se^{stat} \approx 0,01\text{mV/K}$ pour les deux ferrofluides, soit une valeur inférieure aux incertitudes de mesure. Cela signifie également que $Se^{stat,app}$ suit le même comportement que Se^{ini} , ce qui est a priori contraire aux résultats attendus (équations 4.1 et 4.2). Nous nous demandons alors si l'état stationnaire apparent correspond ou non à l'équilibre de Soret.

Temps caractéristique de diffusion

L'équilibre de Soret est atteint après un temps typique de plusieurs fois le temps caractéristique de diffusion τ_D de l'espèce la plus lente. En l'absence de convection, le temps caractéristique de diffusion de l'espèce i dans le sens du gradient de température appliqué peut s'évaluer :

$$\tau_{D,i} \sim \frac{L^2}{\pi^2 D_i} \quad (4.5)$$

Avec L la longueur verticale de la cellule, entre son côté chaud et son côté froid, et D_i le coefficient de diffusion. D'après la loi de Stokes-Einstein, le coefficient de diffusion d'une espèce est inversement proportionnel à son rayon. Dans le FF, les espèces les plus lentes sont donc les nanoparticules. Pour le FF-SBMIM, D_{NP}^0 est de l'ordre de $10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$. La distance inter-électrodes de la cellule est de $L = 6\text{mm}$. Cela donne donc un temps caractéristique de diffusion de :

$$\tau_D \sim \frac{(6 \cdot 10^{-3})^2 \text{m}^2 \cdot \text{s}}{\pi^2 10^{-12} \text{m}^2} = 1000\text{h} \quad (4.6)$$

Ce calcul de temps caractéristique nous indique qu'il est en réalité impossible d'atteindre expérimentalement l'état stationnaire.

Ainsi, la contribution de la thermodiffusion au coefficient Seebeck n'est accessible qu'en comparant les coefficients Seebeck initiaux en fonction de la fraction volumique Φ de nanoparticules. Désormais, nous étudierons la différence $\Delta Se^{ini}(\Phi) = Se^{ini}(\Phi) - Se^{ini}(0)$.

4.3.5 Estimation du terme thermodiffusif dû aux ions et aux nanoparticules

À partir des propriétés mesurées expérimentalement que sont la conductivité ionique totale σ_{tot} , le coefficient de diffusion des nanoparticules D_{NP}^0 par FRS, combinées aux valeurs déduites de charge dynamique effective ξ_{NP}^0 et entropie de transfert d'Eastman \widehat{S}_{NP}^0 dans le ferrofluide FF-SBMIM, nous essayons maintenant de reproduire la différence de coefficient Seebeck initial $\Delta Se^{ini}(\Phi)$. Le terme thermogalvanique, supposé dans un premier temps constant en fonction de Φ , disparaît lorsqu'on étudie la différence $Se^{ini}(\Phi) - Se^{ini}(0)$:

$$\Delta Se^{ini}(\Phi) = Se^{ini}(\Phi) - Se^{ini}(0) = \frac{1}{e\sigma_{tot}} \left(\sum_{i \neq NP} \frac{\Delta\sigma_i \widehat{S}_i}{\xi_i} + \frac{\Delta\sigma_{NP} \widehat{S}_{NP}}{\xi_{NP}} \right) \quad (4.7)$$

$$Se^{ini}(\Phi) - Se^{ini}(0) = \frac{1}{e\sigma_{tot}} \left(\sum_{i \neq NP} \frac{\Delta\sigma_i \widehat{S}_i}{\xi_i} + \frac{\sigma_{NP} \widehat{S}_{NP}}{\xi_{NP}} \right) \quad (4.8)$$

avec

$$\Delta\sigma_i = \sigma_i(\Phi) - \sigma_i(0) \quad (4.9)$$

On distingue séparément le terme lié aux nanoparticules des termes liés aux ions du liquide. Les espèces chimiques qui contribuent à la thermodiffusion sont listées tableau 4.3.

Espèce chargée	Concentration de charges ($\cdot e$)
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$	$5\text{mM} \cdot 3$
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$	$5\text{mM} \cdot 2$
TFSI^-	$10\text{mM} \cdot (2+3)$
NPs	$\xi_{NP}^0 \cdot n_{NP}(\Phi)$
Contre-ion ($\text{Br}^-/\text{TFSI}^-$)	$\xi_{NP}^0 \cdot n_{NP}(\Phi)$
EMI-TFSI dissocié	$10^{-4}\text{-}10^{-3}$, indépendant de Φ

TABLE 4.3 – Liste des espèces chimiques chargées contribuant à la thermodiffusion

En prenant la différence $\Delta S e^{ini}$, les contributions indépendantes de Φ s'annulent, il ne reste alors pour les ions que la contribution des contre-ions (notés en indice $c-i$) Br^- ou TFSI^- :

$$\Delta S e^{ini} = \frac{1}{e\sigma_{tot}} \left(\frac{\Delta\sigma_{c-i} \widehat{S}_{c-i}}{\xi_{c-i}} + \frac{\sigma_{NP} \widehat{S}_{NP}}{\xi_{NP}} \right) \quad (4.10)$$

avec, d'après l'équation 2.63 :

$$\sigma_{NP} = \frac{n_{NP} \xi_{NP}^0 \xi_{NP} e^2 D_{NP}}{k_B T} \quad (4.11)$$

Dans le modèle de sphères dures présenté au chapitre 2, \widehat{S}_{NP} , ξ_{NP} ainsi que D_{NP} dépendent toutes de la fraction volumique Φ (équations 2.53, 2.54, 2.55).

Du fait de la neutralité électronique, la charge dynamique effective ξ_{NP}^0 par nanoparticule est compensée par le même nombre $|\xi_{NP}^0|$ de contre-ions libres dans le liquide (tableau 4.3). On peut donc évaluer $\Delta\sigma_{c-i}$ en fonction de Φ :

$$\Delta\sigma_{c-i} = \frac{n_{NP} |\xi_{NP}^0| e^2 D_{c-i}}{k_B T} \quad (4.12)$$

En combinant les équations 4.11, 4.12 et 4.10, on obtient finalement l'expression de $\Delta S e^{ini}(\Phi)$ suivante :

$$\Delta S e^{ini}(\Phi) = \frac{n_{NP}(\Phi) \xi_{NP}^0 e}{k_B T \sigma_{tot}} \left(-D_{c-i} \widehat{S}_{c-i} + D_{NP} \widehat{S}_{NP} \right) \quad (4.13)$$

La charge dynamique effective des nanoparticules à $\Phi=0$ ξ_{NP}^0 est assimilée à sa charge statique effective (notation de la charge z du chapitre 2). Pour les nanoparticules, si on écrit les valeurs de D_{NP} , \widehat{S}_{NP} et ξ_{NP} en fonction de la compressibilité osmotique $\chi(\Phi)$ (équations 2.53, 2.54, 2.55) s'annule :

$$\Delta S e^{ini}(\Phi) = \frac{n_{NP}(\Phi) \xi_{NP}^0 e}{k_B T \sigma_{tot}} \left(-D_{c-i}^0 \widehat{S}_{c-i}^0 + D_{NP}^0 \widehat{S}_{NP}^0 \right) \quad (4.14)$$

La contribution relative des contre-ions par rapport aux nanoparticules peut être évaluée en comparant les rapports D_{c-i}/D_{NP} et $\widehat{S}_{c-i}^0/\widehat{S}_{NP}^0$. Pour les nanoparticules, on utilise les valeurs tabulées 4.2. Le coefficient de diffusion de l'ion TFSI⁻ dans l'EMI-TFSI a récemment été mesurée par D'Agostino et al. [142] : $3 \cdot 10^{-11}$ pour l'EMI⁺ et $5 \cdot 10^{-11}$ m²/s pour le TFSI⁻ à la température du laboratoire. Dans ce même travail, les auteurs évaluent l'énergie d'activation de diffusion à respectivement $E_A = 26$ kJ/mol et $E_A = 25$ kJ/mol. Cette valeur peut être employée pour avoir un ordre de grandeur de la chaleur transportée Q [165]. On relie cette chaleur de transport à son entropie de transport correspondante $\widehat{S}_{TFSI^-}^0 \approx -9 \cdot 10^{-4}$ eV/K à 300K.

On obtient alors $D_{c-i}/D_{NP} \approx 50$ et $\widehat{S}_{c-i}^0/\widehat{S}_{NP}^0 \approx 4 \cdot 10^{-3}$ dans le cas du FF-SBMIM. Le terme de thermodiffusion dû au contre-ion TFSI⁻ est de l'ordre de 20%.

Finalement, nous pouvons estimer la contribution de la thermodiffusion totale (des nanoparticules et des contre-ions) à $7\mu\text{V}/\text{K}$ pour une fraction volumique Φ de 1% (figure 4.10).

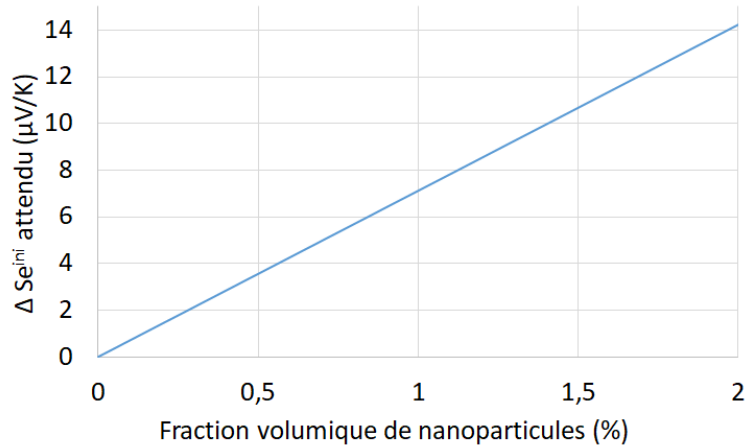


FIGURE 4.10 – $\Delta Se^{ini}(\Phi)$ attendu à partir des valeurs de D_{NP} , \widehat{S}_{NP}^0 et $\xi_{NP}^0 = 80$ obtenues par FRS (tableau 4.2) et de l'estimation de la contribution des contre-ions pour le FF-SBMIM.

Nous avons mesuré un coefficient Seebeck initial qui passe d'environ $-1,66$ mV/K pour le liquide ionique pur à environ $-1,62$ mV/K pour une concentration volumique de $\Phi = 0,3\%$. Bien que le signe de ΔSe^{ini} aille dans le sens d'une baisse en valeur absolue de Se^{ini} (ξ_{NP} et \widehat{S}_{NP} sont tous les deux positifs), l'amplitude de cette variation est un ordre de grandeur plus importante qu'attendue. En fait, si l'on estimait l'entropie de transfert d'Eastman \widehat{S}_{NP}^0 des nanoparticules à partir de la variation du coefficient Seebeck initial par un fit de l'équation 4.14 appliqué aux résultats expérimentaux (figure 4.9), on obtiendrait des valeurs d'environ $\widehat{S}_{NP}^0 \approx 5$ eV/K, soit un ordre de grandeur plus grand que la valeur estimée par S_T et deux ordres plus grand que celles obtenues pour les ferrofluides à base de DMSO ou d'eau.

Cette observation est encore plus flagrante pour le second ferrofluide FF-PAC₆, dont on observe à la figure 4.9 une augmentation en valeur absolue encore plus significative :

passant de 1,67mV/K à 1,9mV/K.

4.3.6 Origine de la variation du coefficient Seebeck initial avec l'addition de nanoparticules

Comme mentionné précédemment, il n'y a pas d'explications physiques à la variation importante du coefficient Seebeck observée pour les deux ferrofluides si l'on considère les propriétés de bulk du liquide (viscosité, diffusion,...) à partir de notre modèle théorique (thermodiffusion) et des hypothèses effectuées. Cette variation de Se^{ini} doit alors venir du terme thermogalvanique $-\Delta S_{rc}^o/e$, que nous avons supposé indépendant des nanoparticules dans le chapitre théorique et dans le paragraphe précédent. Cette hypothèse est valable uniquement si l'environnement ionique des ions du couple rédox (et notamment son enveloppe ionique, sa couche de solvation) reste inchangé avec l'addition de nanoparticules, tel qu'on a pu l'observer au chapitre 3. En revanche, s'il y a une concentration supplémentaire en nanoparticules à proximité des électrodes, comme soupçonné par la baisse de σ_{tot} , alors elles peuvent entraîner une augmentation de la concentration en contre-ion. Cela modifierait l'environnement ionique des ions $Co(bpy)_3^{3+/2+}$ près des électrodes.(figures 4.11 a) et b)).

D'un point de vue phénoménologique, si les nanoparticules induisent une structure plus ordonnée de doubles-couches électroniques autour d'elle, par rapport au bulk, on peut s'attendre à ce que l'addition de nanoparticules diminue l'entropie de solvation des ions rédox (figure 4.11 c)). Ce mécanisme serait d'autant plus fort si la concentration en nanoparticules est particulièrement importante à l'interface électrode/liquide. Il pourrait expliquer la variation du coefficient Seebeck initial pour FF-SBMIM, pour lequel le contre-ion TFSI⁻ est identique à l'anion du liquide ionique.

Cependant, cette hypothèse ne peut pas expliquer la différence très importante de comportement du coefficient Seebeck initial entre les deux ferrofluides, alors que les mêmes nanoparticules et le même liquide ionique sont employés. Cette différence peut être attribuée au contre-ion Br⁻. Les ions Br⁻ (rayon 2Å) sont 5 fois plus petits que les ions TFSI⁻ et peuvent les remplacer dans l'enveloppe ionique des ions du couple rédox. Ils pourraient d'ailleurs se lier (s'adsorber ou se désorber) aux groupes bipyridine des ions cobalt, et ainsi modifier l'entropie standard de réaction de ce couple rédox. Ce mécanisme peut-être particulièrement significatif du point de vue du coefficient Seebeck notamment si ces liaisons se font préférentiellement avec le réducteur ou avec l'oxydant [143], [163] (voir chapitre 3.3). Le même mécanisme entre l'ion Br⁻ et les ions $Co(bpy)_3^{3+/2+}$ pourrait être responsable de l'augmentation de Se^{ini} (figure 4.11 d)). En terme de concentration molaire, l'addition des ions Br⁻ peut correspondre par rapport à la concentration en couple rédox. En effet, l'introduction d'une fraction volumique de 0,5% de nanoparticules correspond à une concentration molaire d'environ 4mM en contre-ion libres de Br⁻, du même ordre de grandeur que les 5mM de chaque espèce du couple rédox. Si les liaisons du bromure s'effectuent préférentiellement avec l'une ou l'autre des formes oxydées ou réduites du cobalt, ΔS_{rc}^o peut passer par un maximum local en fonction de la concentration en bromure car si l'on ajoute davantage de Br⁻, ils pourraient se lier moins spécifiquement à l'oxydant ou au réducteur et cela tendrait à diminuer ΔS_{rc}^o tel qu'observé dans le comportement de

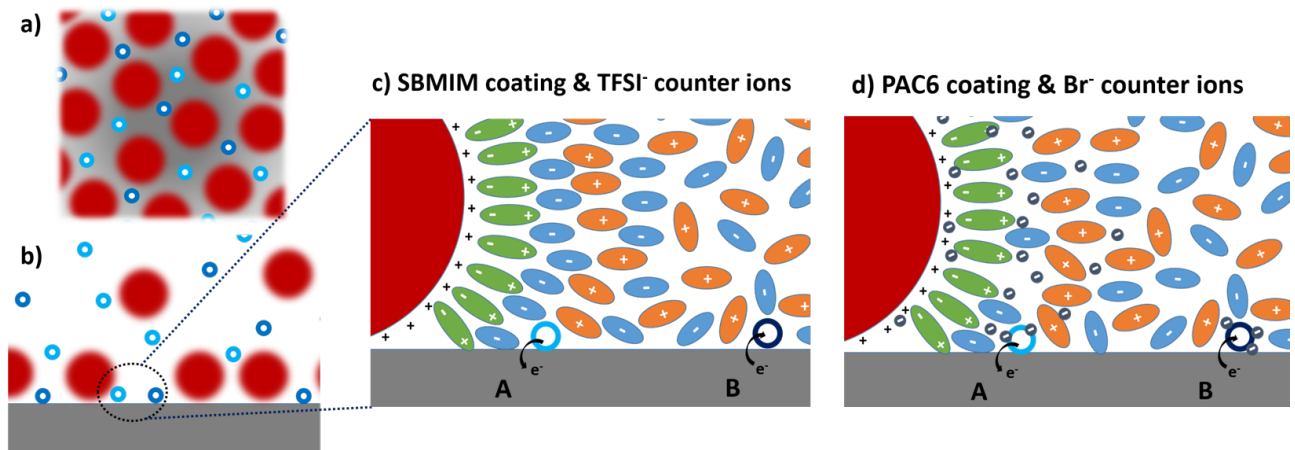


FIGURE 4.11 – Proposition schématique des effets des nanoparticules et des contre-ions sur l'entropie standard de réaction. Cercles bleu clair : $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ et bleu foncé : $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$. a) Ions rédox dans le liquide bulk b) nanoparticules adsorbées à la surface de l'électrode c) Couches ioniques à la surface des nanoparticules, anions et cations ordonnés par la présence de nanoparticules dans le FF-SBMIM d) Liaisons chimiques des ions Br^- avec le couple rédox du cobalt

Se^{ini} pour $\Phi > 0,5\%$.

Pour vérifier cette dernière hypothèse sur l'effet de l'ion Br^- sur l'entropie standard de réaction, deux expériences supplémentaires sont envisageables. Le coefficient Seebeck initial de FF-PAC₆ sera mesuré prochainement, cette fois-ci en utilisant des contre-ions TFSI⁻ au lieu de Br⁻. Par ailleurs, on peut effectuer des mesures de coefficients Seebeck thermogalvanique du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dans le liquide ionique EMI-TFSI avec ajout à concentrations variables d'ions Br⁻ (en dissolvant un sel de bromure de sodium par exemple). L'hypothèse de l'adsorption de nanoparticules à la surface des électrodes sera étudiée au chapitre suivant par une mesure de réflectivité de rayons X.

4.4 Puissance

Même si nous n'avons pas pu résoudre l'origine d'une augmentation de 30% de Se^{ini} dans le FF-PAC₆, ce résultat est encourageant d'un point de vue applications. Ainsi, après avoir étudié le coefficient Seebeck en fonction de la fraction volumique de nanoparticules ajoutées, nous avons étudié la puissance électrique générée par la cellule pour ce ferrofluide.

Les mesures de puissance ont été effectuées en fonction de la concentration Φ de nanoparticules, en appliquant des températures T_{haut}/T_{bas} de respectivement 20/50, 50/80 et 100/140°C. En se concentrant moins sur les mécanismes physiques fondamentaux mais davantage sur les résultats de puissance maximales obtenus, nous avons appliqué les températures en configuration avec convection. Toutes les mesures ont été effectuées dans la même cellule et protocole décrit au chapitre 3.3.¹ Les puissances maximales en fonction du gradient de température et des concentrations en NPs sont présentées figure 4.12

1. à l'exception des mesures à $T > 100^\circ\text{C}$, qui ont été effectuées sur un dispositif spécifique de chauffage.

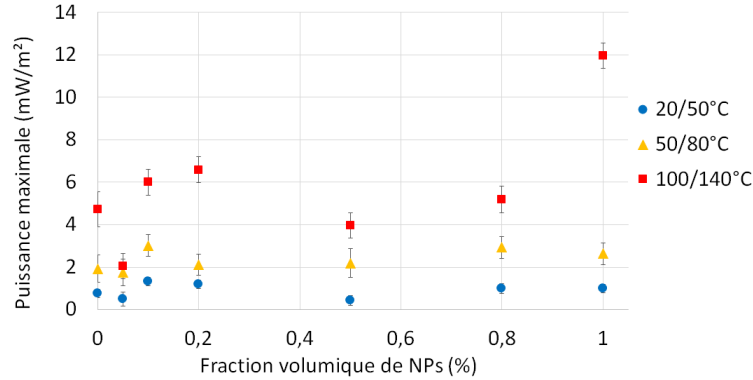


FIGURE 4.12 – Puissance maximale de sortie mesurée pour le FF-PAC₆, pour une fraction volumique allant de 0 à 1% en nanoparticules, et des températures appliquées de 20/50, 50/80 et 100/140°C. Configuration avec convection (chauffage par l'électrode du bas). Concentration en rédox : 5mM de chaque.

La puissance maximale obtenue est comparable à celle de systèmes à base de ferrofluides aqueux à une concentration donnée en couple rédox [138],[164]. Le liquide ionique EMI-TFSI, malgré son importante conductivité ionique σ , reste visqueux et ne permet pas un transport de matière important entre l'anode et la cathode à la température du laboratoire. Nous observons cependant d'une part que la puissance augmente avec la température moyenne de la cellule, et ce pour un même ΔT ; c'est à dire de $P_{max}=0,9\text{mW/m}^2$ pour 20/50°C à $P_{max}=2,4\text{mW/m}^2$ pour 50/80°C (soit 2,5 fois supérieur). Cette augmentation est due à la baisse de la viscosité du liquide ionique à plus haute température. Le même effet a lieu également lorsqu'on augmente les températures à 100/140°C. Pour cette troisième configuration, l'augmentation de la puissance de sortie est aussi induite par l'augmentation de ΔT passant de 30K à 40K. P_{max} passe alors à près de 6mW/m² en moyenne sur tous les Φ .

Nous pouvons aussi constater que la puissance semble augmenter avec l'addition de nanoparticules pour la mesure à haute température 100/140°C. Néanmoins, il faut être prudent sur l'interprétation de cette tendance car les mesures à hautes températures induisent de nombreux facteurs d'incertitude expérimentale : les mesures de température précises sont plus complexes (décalages de température entre celle mesurée et celles du liquide et des électrodes). Le remplissage de la cellule, les éventuelles fuites au niveau des joints, ou bulles, peuvent également apparaître en configuration avec convection.

Enfin, nous pouvons remarquer que le comportement de la puissance ne semble pas directement corrélé au coefficient Seebeck. Même si $\Phi=0,5\%$ induisait une augmentation (en valeur absolue) de Se^{ini} , nous n'observons pas le même comportement pour P_{max} . Nous attribuons cette différence à l'effet de la convection, qui ne modifie pas uniquement le transport de matière mais aussi les phénomènes surfaciques aux interfaces entre les électrodes et l'électrolyte.

En effet, les modules Peltier n'étant pas assez puissants pour chauffer à $T > 100^\circ\text{C}$, le côté bas de la cellule est chauffé par un bloc de cuivre alimenté par une résistance chauffante.

4.5 Conclusion

Le modèle théorique du chapitre 2 prédit un effet de la thermodiffusion sur le coefficient initial. Nous avons effectué des mesures dans un ferrofluide nouvellement synthétisé à partir du liquide ionique EMI-TFSI. Selon le coating (SBMIM[±] ou PAC₆MIM[±]) et le contre-ion (TFSI⁻ ou Br⁻), le coefficient Seebeck initial a un comportement très différent : une diminution en valeur absolue de Se^{ini} pour FF-SBMIM et une augmentation puis diminution pour FF-PAC₆ avec un maximum autour de $\Phi=0,5\%$. Contrairement aux trois ferrofluides étudiés avant ce travail, les effets des nanoparticules dans les ferrofluides à base d'EMI-TFSI ne peuvent être expliqués par la thermodiffusion. La contribution de la thermodiffusion au Se^{ini} , prédite grâce aux valeurs de \widehat{S}_{NP}^0 et de ξ_{NP}^0 des nanoparticules mesurées par FRS, est au moins un ordre de grandeur trop petite que les valeurs observées. Nous proposons d'attribuer ce ΔSe^{ini} mesuré à l'effet des nanoparticules et des contre-ions sur l'entropie standard de réaction du couple du cobalt $Co(bpy)_3^{3+/2+}$ à l'interface entre les électrodes et le liquide. Un phénomène d'adsorption de nanoparticules pourrait à la fois expliquer le comportement de Se^{ini} et la baisse de la conductivité mesurée avec Φ . Le chapitre suivant tente de mettre en évidence ce phénomène d'adsorption.

Chapitre 5

Adsorption de nanoparticules à la surface de platine étudiée par réflectivité des rayons X

Au chapitre précédent, nous avons remarqué que l'état stationnaire apparent, observé au bout de quelques heures, n'est pas l'équilibre de Soret. Les variations importantes de coefficient Seebeck, observé avec l'ajout de nanoparticules ioniquement stabilisées dans un liquide ionique, ne peuvent être expliqués uniquement par le terme de thermodiffusion. Ces observations nous amènent à faire l'hypothèse que le terme thermogalvanique du coefficient Seebeck est lui aussi modifié par l'ajout de nanoparticules. L'entropie standard de réaction serait influencée par la présence de nanoparticules chargées à l'interface entre électrode et électrolyte [139]. Ce chapitre vise à étudier cette hypothèse en observant plus précisément les surfaces des électrodes et les éventuelles adsorption de nanoparticules. Nous commencerons par synthétiser les résultats obtenus par T. Salez [138] et ses collaborateurs, qui étudiaient l'adsorption de nanoparticules de maghémite en suspension dans l'eau à la surface d'électrodes d'or et de platine, grâce à une mesure de microbalance. Dans le cadre de ce travail de thèse, l'adsorption de nanoparticules de maghémite à la surface d'électrodes de platine a été mesurée par réflectivité des rayons X, pour les cas de ferrofluides à base d'eau et de liquides ioniques. Nous étudierons notamment l'influence de la température de l'électrode, du gradient de température appliqué à la solution, du coating des nanoparticules, du liquide ionique, de la fraction volumique Φ de nanoparticules ou encore du potentiel des électrodes.

5.1 Introduction : résultats déjà obtenus par microbalance à quartz pour les ferrofluides aqueux

L'hypothèse que des nanoparticules de maghémite ioniquement stabilisées dans l'eau peuvent être adsorbées à la surface d'électrodes de platine est vérifiée expérimentalement en 2017 dans le cadre d'une collaboration entre le groupe thermoélectricité du SPEC et le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE, Sorbonne Université). L'étude de cette adsorption s'effectue par microbalance à quartz (QCM). La fréquence fondamentale d'excitation (ou fréquence de résonance de l'impédance électrique) d'un cris-

TABLE 5.1 – Synthèse des résultats de QCM en fonction du métal et du ferrofluide étudié. I est la force ionique de la solution, V le potentiel appliqué à l'électrode de travail, et Φ la fraction volumique de nanoparticules (NPs). Reproduit de [138]

Métal	Coating	Effet	Observations
Or	Acide nitrique	I	Le nombre de NPs adsorbées augmente avec I
		V	Pas d'effet observé du potentiel
Platine	Acide nitrique	I	Pas d'adsorption à faible I mais adsorption à fort I
		V	Faible I : adsorption irréversible pour -0,1V. Effet non trivial de V une fois les particules adsorbées
	Citrate	I	Pas d'adsorption à faible I mais adsorption à fort I
		V	A faible I : adsorption réversible pour -0,1V. Effet non trivial de V une fois les particules adsorbées.
		Φ	Saturation du nombre de particules adsorbées en circuit ouvert vers $\Phi \approx 0,1\%$

tal de quartz est directement reliée à sa masse. Si des particules s'adsorbent à la surface du cristal de quartz, elles modifient sa masse et induisent un décalage de la fréquence de résonance. Les mesures de QCM consistent donc à mesurer cette fréquence et en déduire la masse adsorbée en fonction des paramètres étudiés : le type de ferrofluide aqueux (maghémite avec coating d'acide nitrique ou de citrate), le métal de l'électrode (or ou platine), la force ionique (concentration en co-ions et contre-ions) et du potentiel appliqué à l'électrode. La surface métallique est un fin dépôt d'or ou de platine sur le cristal de quartz. Les résultats sont détaillés dans la thèse de T. Salez [138]. Le tableau 5.1 synthétise les résultats obtenus.

Sur électrode d'or avec un ferrofluide en milieu acide nitrique, les résultats reproduisent ceux de Lucas et al. [86] obtenus avec un ferrofluide en milieu acide perchlorique et valident le dispositif de mesure. Il est observé une adsorption spontanée d'environ $1,8\mu\text{g}/\text{cm}^2$. La masse adsorbée est multipliée par 5 lorsque le pH est modifié à pH=1. Cette adsorption est spontanée et s'effectue sur quelques minutes. Sur électrode de platine avec un ferrofluide acide, à pH=1, il est également observé une adsorption spontanée de nanoparticules. L'application d'un potentiel à l'électrode de travail, positif ou négatif, augmente la masse adsorbée, qui passe de $0,5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ en circuit ouvert à $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ après une série de potentiels appliqués de -0,5V à 1V. Sur électrode de platine avec un ferrofluide citraté, une adsorption spontanée en circuit ouvert est observée d'une masse de $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ correspondant à 1,5 couche de nanoparticules.

Dans le cadre d'une nouvelle collaboration avec Ozlem Sel, Ivan Lucas et Hubert Perrot du laboratoire LISE, nous avons tenté en 2020 d'approfondir ces résultats sur deux aspects. Le premier objectif était d'observer cette adsorption en fonction de la température : température de l'électrode et gradient de température au sein de l'électrolyte. Le petit dispositif d'un cristal de quartz plongé dans un liquide ne permet cependant pas d'établir précisément un gradient de température au sein du liquide. Quant à la variation de température de l'électrode, la fréquence de résonance du quartz est modifiée dès lors qu'on change sa température, si bien qu'on ne peut déterminer l'effet de variation

de masse de l'effet de variation de fréquence due à la température. Le second objectif de ces mesures était de mesurer cette adsorption pour les ferrofluides à base de liquide ionique, dont on a présenté le comportement du coefficient Seebeck au chapitre précédent. Les mesures n'ont pas été concluantes à cause de la viscosité trop importante du liquide ionique.

L'adsorption de nanoparticules à la surface d'électrodes de platine a en parallèle été étudiée par une autre technique de caractérisation de surface : la réflectivité des rayons X.

5.2 Réflectivité des rayons X : principe

La réflectivité des rayons X est une des méthodes les plus puissantes pour caractériser des surfaces ([166], [65]). Un faisceau de rayons X en incidence rasante est réfléchi sur le milieu à étudier. Le faisceau réfléchi est détecté et son intensité est mesurée en fonction de l'angle d'incidence (de quelques degrés au maximum). Les débuts de cette technique remontent à 1923, lorsque A. Compton ([14]) découvre le phénomène de réflexion totale des rayons X sur des surfaces planes, en dessous d'un certain angle d'incidence appelé angle critique. En 1954, L. Parrat ([24]) présente une méthode pour reconstruire le profil de densité électronique dans la direction orthogonale à la surface de réflexion à partir de la réflectivité de la surface en fonction de l'angle d'incidence. Il applique cette technique à l'étude d'un verre recouvert de cuivre et son oxydation en l'exposant à l'air. Plus tard, la réflectivité des rayons X a trouvé un champ vaste d'applications ([71]) tel que l'étude de la surface des liquides ([52]), les couches minces [73], les structures multi-couches [56]. La réflectivité des rayons X a aussi été utile pour étudier les interfaces électrodes/électrolytes pour des applications de batteries lithium-ion [168], l'adsorption d'ions à la surface d'électrode d'or [58], ou encore l'interface entre électrode de graphène/SiC et de chlorure de rubidium dissout dans l'eau [150].

Les espèces présentes dans le cadre de cette étude ont des densités électroniques sensiblement différentes les unes des autres : d'une part le platine de l'électrode, à la densité électronique élevée de 5,17 électrons par \AA^3 que l'on notera $\text{el}/\text{\AA}^3$, les nanoparticules de maghémite ensuite, à la densité électronique intermédiaire de 1,41 $\text{el}/\text{\AA}^3$, dont on souhaite observer la présence à la surface de l'électrode, puis enfin l'électrolyte, eau ou liquide ionique, à la densité électronique faible (respectivement 0,33 $\text{el}/\text{\AA}^3$ et 0,47 $\text{el}/\text{\AA}^3$). Le profil de densité électronique obtenu par analyse des courbes de réflectivité doit donc permettre d'étudier l'interface entre l'électrode de platine à la densité électronique élevée et l'électrolyte à la densité électronique faible.

La figure 5.1 illustre schématiquement cette expérience de réflectivité des rayons X dans notre cas.

L'ensemble des mesures ont été effectuées au Synchrotron Soleil (CEA - CNRS, Saint-Aubin) en 3 campagnes de mesures d'une durée de chacune entre 5 et 6 jours, à la ligne de lumière SixS (Surfaces interfaces x-ray Scattering). Elles résultent d'une collaboration avec Sawako Nakamae, Blanca Torres Bautista, Kakoli Bhattacharya (SPEC, CEA),

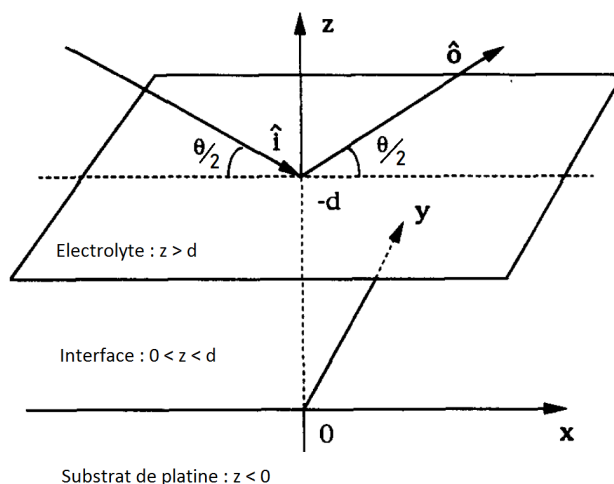


FIGURE 5.1 – Schéma de l'expérience : un faisceau incident de rayons X en incidence rasante est en partie réfléchi en atteignant l'interface étudiée entre une électrode de platine et un liquide. Schéma adapté de [65]

Laurent Michot, Veronique Peyre, Emmanuelle Dubois, Jesse Riedl (PHENIX, Sorbonne Université), Alessandro Coati, Andrea Resta, Alina Vlad, Yves Garreau, Benjamin Voisin (SixS, SOLEIL) et Jean Daillant (Soleil). Les deux premières campagnes ont eu lieu respectivement en mars et juillet 2018 et la dernière en novembre 2020. Ce chapitre présente dans un premier temps le protocole expérimental et notamment les spécificités de la cellule de mesure préparée à l'atelier du laboratoire SPEC.

5.3 Matériel et protocole expérimental

5.3.1 Cellule de mesure, électrodes et conditions de mesure

La cellule de mesure est semblable à celle utilisée dans le cadre des mesures de coefficients Seebeck présentée 3.3. Nous l'avons conçue pour prendre en compte les contraintes supplémentaires relatives à cette expérience. Elle consiste en une cellule thermoélectrique avec un corps en PEEK et une cavité centrale (hauteur $h = 8\text{mm}$ et diamètre $\sigma = 10\text{mm}$). La paroi en PEEK autour de la cavité est fine (épaisseur de 1mm) pour absorber la plus faible proportion de rayons X possible. En traversant les parois en PEEK et le liquide, un calcul préalable a montré que le dispositif absorbe 95% du faisceau incident de rayons X, les 5% qui ne sont pas absorbés sont suffisants pour effectuer une mesure précise de réflectivité et observer une adsorption aussi faible qu'une fraction de monocouche de nanoparticules.

Une électrode de platine monocristallin est déposée au fond. Sa face supérieure, préalablement polie, sera la surface de réflexion des rayons X où l'on s'attend à observer l'éventuelle couche de nanoparticules. Après avoir inséré par le haut l'électrolyte, le corps de la cellule est hermétiquement fermé par un saphir cylindrique (épaisseur $e = 3\text{mm}$ et diamètre $d = 19\text{mm}$). Le saphir transparent permet de s'assurer que le liquide a correctement été inséré, sans formations de bulles. Selon les campagnes de mesures, les électrodes

de platine monocristallin (diamètre 10mm, épaisseur 1mm, orientation cristalline (1,1,1)) ont été achetées à MaTecK (Allemagne) et polies par Surface Preparation Lab (SPL, Pays-Bas) ou achetées auprès du laboratoire AXO-Dresden. Pour améliorer la surface, ces électrodes ont été traitées sur place (ligne SixS) par pulvérisation cathodique (sputtering) pendant 30 minutes sous atmosphère d'argon, puis recuit sous ultra-vide à 250°C pendant 20 minutes. Comme pour les cellules de mesures thermoélectriques présentées précédemment dans ce manuscrit, deux thermomètres Pt100 sont insérés dans les blocs de cuivre supérieurs et inférieurs pour contrôler leur température (PTC10, Standford Research Systems).

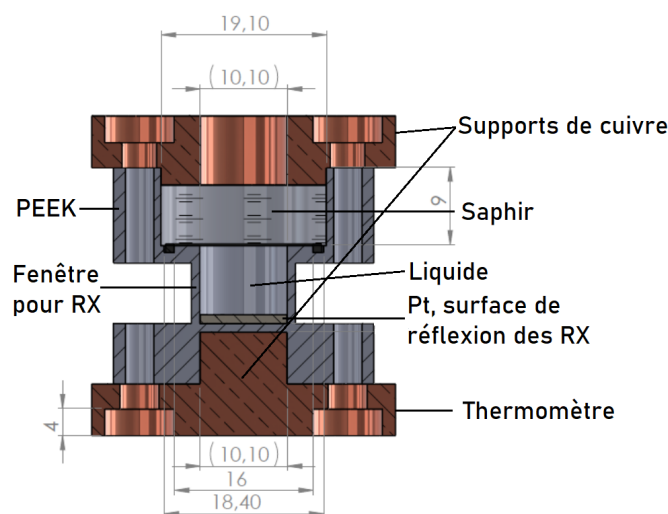


FIGURE 5.2 – Vue en coupe de la cellule thermoélectrique de mesure pour la réflectivité des rayons X. Les dimensions sont en mm. Le faisceau de rayons X passe à travers 1mm de PEEK puis est réfléchi à la surface de l'électrode de platine monocristallin déposé en bas de la cavité dans lequel on verse le liquide

Pour chaque série de mesures, différentes températures sont appliquées en chauffant les parties supérieures et inférieures de la cellule. Les températures varient de 10 à 80 ° C et les différences de température entre haut et bas de la cellule varient de 0K à 40K. Les mesures de réflectivité sont effectuées 30 minutes après l'application des températures.

Le faisceau incident a une énergie de 18,4keV (longueur d'onde de 67,8pm) et une épaisseur de 10 μ m à 100 μ m. L'intensité du faisceau réfléchi est mesurée avec un angle d'incidence que l'on fait croître de 0 ° à 4 ° . En pratique, le faisceau incident arrive toujours horizontalement. C'est la cellule et le détecteur qui sont respectivement tournés d'un angle $\theta/2$ et θ (angle de la figure 5.1). L'angle θ est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi, c'est le double de l'angle entre le faisceau et la surface de réflexion.

5.3.2 Liste des mesures

Les mesures effectuées lors des trois campagnes de mesure sont synthétisées au tableau 5.2. Les deux premières campagnes de mesures, effectuées en 2018, visent à étudier l'interface entre une électrode de platine et un ferrofluide à base respectivement d'eau

ou de liquide ionique. On fait varier la concentration en nanoparticules, et le gradient de température au sein de la cellule de mesure. Deux ans plus tard, la troisième campagne de mesure étudie cette fois-ci l'interface platine/ferrofluide à base de liquide ionique en faisant varier la température de la surface de réflexion, dans les deux configurations de cellule isotherme, et configuration avec gradient appliqué. Plusieurs concentrations en nanoparticules, deux types de coating et de liquides ioniques sont étudiés. L'ensemble des ferrofluides ont été synthétisés par le laboratoire Phenix en suivant le protocole décrit dans la thèse de J. Riedl ([159]).

5.4 Des données brutes aux courbes de réflectivités aux profils de densité électronique

Le traitement des données a été effectué sous la supervision et les conseils de Jean Daillant (SOLEIL).

5.4.1 Les données brutes : le détecteur

L'ensemble des données pour générer les courbes de réflectivités présentés dans les prochaines sections sont traitées sous Python, grâce aux bibliothèques *numpy*, *nxSReady* et *ReadNxs3*. Ces deux dernières bibliothèques sont spécifiquement dédiées à la lecture des séries de données (datasets) obtenues à la ligne SixS du synchrotron.¹

Le détecteur est une grille rectangulaire de pixels carrés d'une taille de 120 microns de côté. Chaque pixel enregistre par unité de temps le nombre de photons du rayon X incident au détecteur. Une mesure de réflectivité s'effectue en faisant varier l'angle d'incidence progressivement de 0 à 4 degrés. Le détecteur détecte ainsi un spectre bien plus large que le spectre réfléchi. La première étape consiste alors à afficher la grille du détecteur et sélectionner la région rectangulaire pertinente de cette grille, ou Region Of Interest (ROI), comme sur la figure 5.3.

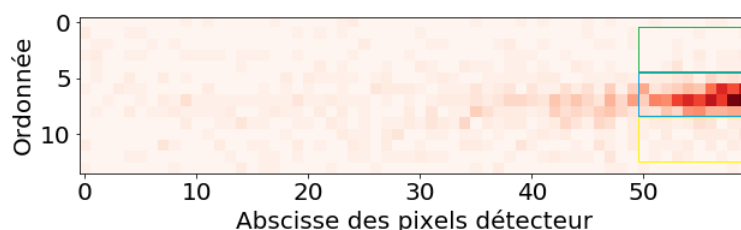


FIGURE 5.3 – Exemple de l'intensité du spectre de rayon X reçu par les pixels de la grille du détecteur pour un certain angle d'incidence. En bleu sont encadrés les pixels du ROI (region of interest), en vert et jaune respectivement les pixels du background 1 et 2, du dessus et du dessous du ROI

On définit le ROI par le rectangle de 4×10 pixels le plus intense. Une somme est effectuée sur l'ensemble des photons détectés des pixels de ce rectangle. Un premier filtre

1. Ces bibliothèques ont été codées par Andrea Resta (SOLEIL) et sont disponibles sur https://gitlab.com/AR_AR/sixs_nxsread.

TABLE 5.2 – Tableau récapitulatif des mesures effectuées lors des 3 campagnes de mesures

Campagne de mesure	Électrode	Eau	Concentration de nanoparticules	Contrôle	Objectif
1ère - Mars 2018	Pt monocristallin (MateK)	Eau	0% / 0,2% de maghémite coating citrate	Température : côté bas 20 °C fixé; côté haut 20/30/40/50 °C	Mesurer l'effet d'un gradient de température sur l'interface platine/ferrofluide aqueux
	Même Pt repoli par SPL	EMI-TFSI (+ rédox)	0% / 0,05% / 0,1% de maghémite coating citrate		Même objectif mais ferrofluide à base de liquide ionique au lieu d'eau
2ème - Juillet 2018	Pt monocristallin (ESRF)	EMI-TFSI + rédox	0% / 0,05% / 0,1% de maghémite coating SBMIM	Température haut/bas : 20/20, 50/20, 50/50, 80/50, 80/80 °C	Mesurer l'effet de la température de la surface, du gradient de température, et du coating sur l'adsorption de nanoparticules
			0% / 0,05% / 0,1% de maghémite coating PAC6		
3ème - novembre 2020	100nm Pt déposé sur substrat Si (AXO)	EMI-TFSI / EMI-Acétate + rédox	0% / 0,05% / 0,1% de maghémite coating SBMIM/PAC6	Tension de -1V à 1V, Configuration verticale	Étudier une gamme plus large de champs électriques internes en contrôlant le potentiel électrique des électrodes au lieu de leur température

consiste à *enlever le background*, c'est à dire enlever la contribution des photons qui n'appartiennent pas au spectre réfléchi (venant du spectre diffus ou de l'environnement par exemple). Pour cela, on somme les intensités mesurées dans les rectangles du dessus et du dessous du ROI puis on soustrait au ROI leur moyenne :

$$I_{\text{réfléchi}} = I_{\text{ROI}} - \frac{I_{\text{background1}} + I_{\text{background2}}}{2} \quad (5.1)$$

Le détecteur dispose de 18 atténuateurs réduisant chacun l'intensité des faisceaux incidents d'un facteur 1,8. Ces atténuateurs protègent les pixels du détecteurs d'un faisceau de rayons X trop intense. Pour les plus petits angles d'incidence, le faisceau est complètement réfléchi et l'ensemble des atténuateurs sont placés devant le détecteur pour diviser l'intensité du faisceau. Lorsque que l'angle d'incidence augmente et que l'intensité du spectre réfléchi diminue, les atténuateurs se retirent progressivement. Les intensités mesurées en sommant le nombre de photons détectés doivent donc être multipliées par le facteur d'atténuation. Une gamme de 7 ordres de grandeurs entre l'intensité la plus élevée (plus petits angles) et la plus faible (angles plus élevés) peut alors être mesurée. La figure 5.4 présente les courbes ainsi obtenues de l'intensité en fonction de l'angle d'incidence.

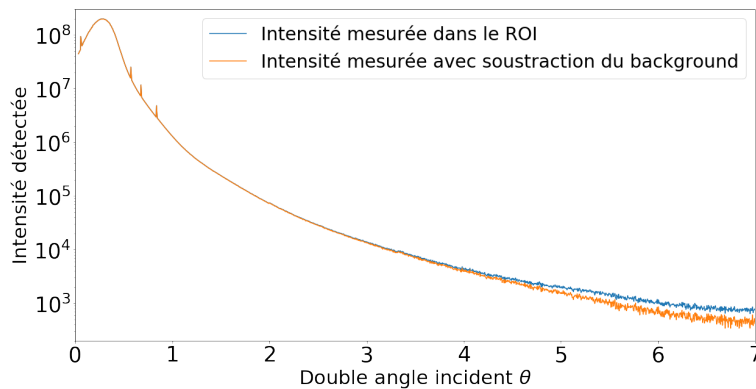


FIGURE 5.4 – Intensité réfléchie mesurée en fonction de l'angle par somme sur les pixels du détecteur et multiplication par le facteur d'atténuation

Pour les plus grands angles, l'intensité du spectre réfléchi I devient du même ordre de grandeur que le spectre diffus, et on peut observer l'importance de la correction par la soustraction du background. On observe également des pics sur la courbe. Ces pics apparaissent parfois lorsqu'il y a un changement du nombre d'atténuateurs et que le nombre d'atténuateurs enregistré par le détecteur est en léger retard par rapport au nombre réel d'atténuateurs. Ces points sont écartés.

Pour obtenir la courbe de réflectivité qui est l'intensité du spectre réfléchi divisée par l'intensité du spectre incident $R = I/I_0$, il faut d'abord mesurer ce spectre incident, ou plutôt l'intensité qui serait mesurée par le détecteur si la surface réfléchissait 100% du spectre. C'est ce que l'on appelle le *faisceau direct*. En effet, comme mentionné en introduction, les parois de PEEK et le liquide absorbent environ 95% du spectre. C'est la fraction du faisceau qui n'est pas absorbée qui doit être comptée au dénominateur I_0 . Le faisceau direct est mesuré en envoyant horizontalement le faisceau de rayons X à travers le système (angle incident nul). Cette mesure est effectuée en variant la hauteur z du

système avec l'hexapode.

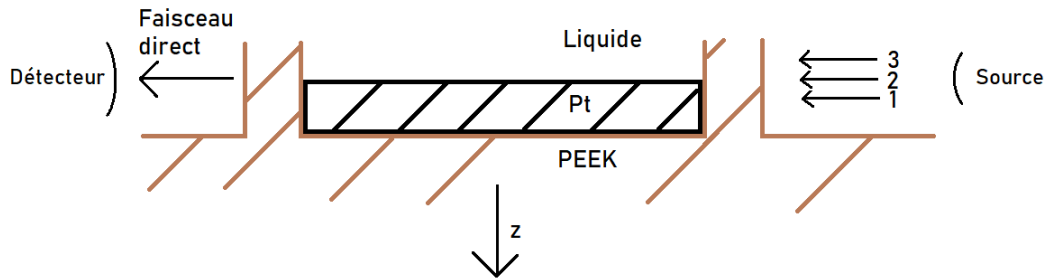


FIGURE 5.5 – Scan en z de la cellule : au fur et à mesure que l'on baisse la cellule, le faisceau de rayons X incident traverse les parois et le platine (point 1, absorption des rayons X très forte) puis les parois et la surface du platine (point 2, absorption intermédiaire) puis les parois et le liquide (point 3, absorption faible).

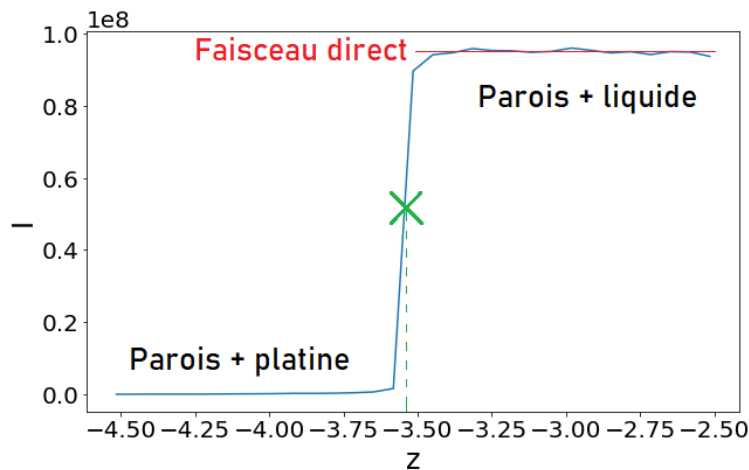


FIGURE 5.6 – Scan en z de la cellule : intensité mesurée au détecteur. Angle d'incidence du faisceau de rayons X $\theta/2 = 0^\circ$

Sur cet exemple, le scan en z débute alors que le faisceau de rayons X tape horizontalement dans le platine (point 1, correspondant à la cellule placée à z inférieur à $-3,6\text{mm}$). Il est complètement absorbé dans le platine et l'intensité transmise est nulle. A la surface du platine (point 2, autour de $-3,55\text{mm}$), l'intensité du faisceau transmise augmente alors qu'une partie du faisceau passe au dessus du platine. Lorsque tout le faisceau passe au dessus (point 3), il frappe horizontalement les parois en PEEK et le liquide, qui sont peu absorbantes. On mesure alors le faisceau direct I_0 en effectuant une moyenne sur les 5 derniers points de mesure (ici entre $-3,5$ et $-2,5\text{mm}$). Le scan en z permet également un dernier alignement en identifiant la hauteur z précise de l'interface platine/liquide par rapport au faisceau de rayons X avant une mesure de réflectivité $R(\theta)$. Cette position z est identifiée en pointillés vert sur la figure 5.5. On peut alors tracer la courbe de réflectivité $R = I/I_0$ (avec $0 < R < 1$) en divisant l'intensité du spectre réfléchi présentée figure 5.4 par le faisceau direct présenté figure 5.6.

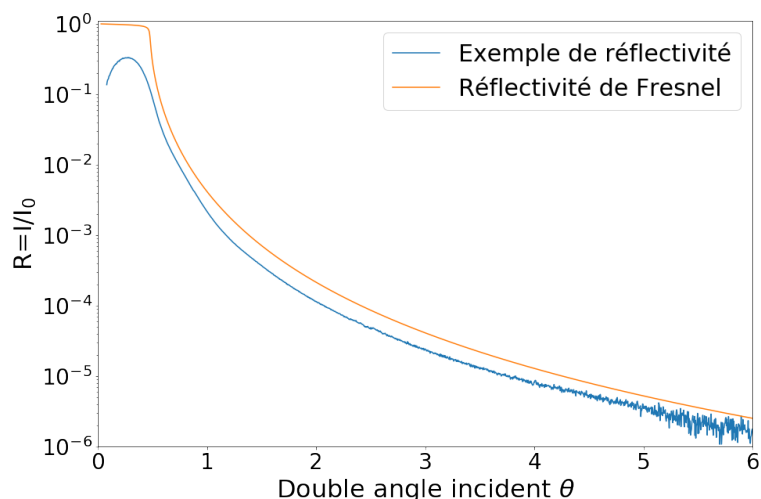


FIGURE 5.7 – Exemple de réflectivité obtenue après traitement des données sur Python. Le spectre est comparé à la réflectivité idéale dite de Fresnel.

En théorie, si l'interface électrode/liquide est idéale (électrode parfaitement polie), la réflectivité dite de Fresnel a le comportement présenté figure 5.7. Jusqu'à un certain angle appelé angle critique, la réflectivité est égale à 1, c'est à dire que le faisceau incident qui frappe l'interface platine/liquide avec un angle inférieur à l'angle critique est complètement réfléchi. En pratique, pour ces petits angles, le faisceau arrive en incidence rasante telle que son empreinte sur la surface horizontale est plus grande que la surface de platine. Pour une largeur de faisceau de $100\mu\text{m}$, l'empreinte du faisceau sur la surface horizontale a en effet une longueur de $\frac{100\mu\text{m}}{\sin(\theta/2)}$ avec θ le double angle incident.

Après l'angle critique, la réflectivité décroît. Elle se comporte asymptotiquement en θ^{-4} . Une dernière manipulation pratique pour comparer et analyser les spectres de réflectivité consiste à multiplier les réflectivités R par θ^4 , pour obtenir finalement les courbes du type de celle présentée en exemple figure 5.8.

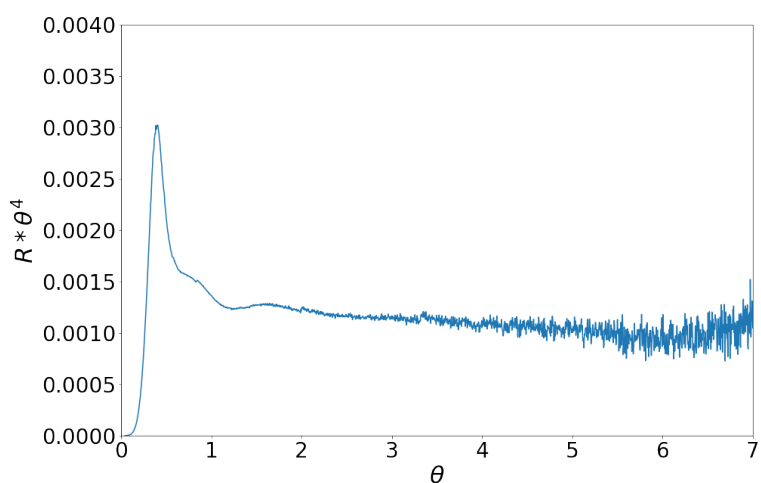


FIGURE 5.8 – Réflectivité multipliée par θ^4

Nous pouvons clairement y distinguer l'angle critique au maximum de $R \times \theta^4$, puis

une décroissance et une relative stabilité à partir de $1,5^\circ$, correspondant au comportement asymptotique de la réflectivité de Fresnel. Cette représentation de la réflectivité permet également de la tracer avec une échelle linéaire au lieu de l'échelle logarithmique nécessaire pour représenter R sous 7 ordres de grandeurs comme sur la figure 5.7.

Une fois que sont obtenues les courbes de réflectivité, l'objectif est d'en déduire le profil de densité électronique sur la direction orthogonale à la surface de réflexion. Il n'y a pas de formule analytique directe permettant cette opération. Nous utilisons alors *GenX*, un logiciel codé en python open-source de fitting, d'ajustement de courbes de réflectivités (rayons-X ou neutrons), développé par M. Bjorck, G. Andersson et A. Glavic [82]. A partir d'un certain nombre de paramètres, GenX résout un problème d'optimisation en utilisant un algorithme d'évolution différentielle. Les paramètres sont ajustés par cet algorithme pour que la réflectivité correspondante à ces paramètres s'approche le plus possible de la réflectivité observée expérimentalement.

Les paramètres ajustés sont de deux types :

1. Les paramètres géométriques : résolution du détecteur et offset d'angle incident
2. Les paramètres physiques : la manière d'entrer le modèle physique de l'interface dans GenX consiste à entrer les propriétés d'un substrat (les propriétés des électrodes), puis d'un certain nombre de couches caractérisées par leur épaisseur d , leur densité électronique ρ et leur rugosité σ . Un exemple d'un tel modèle de 3 couches est présenté figure 5.9.

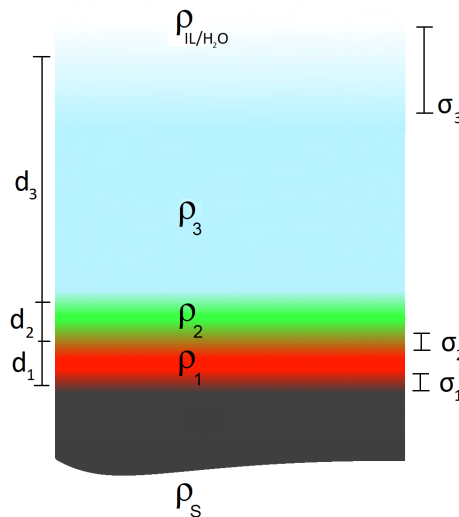


FIGURE 5.9 – Exemple de modèle physique d'interface, et paramètres physique à ajuster dans GenX

Dans cet exemple de modèle à 3 couches intermédiaires entre le substrat et le liquide, les densités électroniques du substrat ρ_s (le platine, matériau de l'électrode), et du liquide

$\rho_{\text{IL}/\text{H}_2\text{O}}$ sont connues. Les autres caractéristiques, rugosités σ_i , épaisseurs d_i et densités électroniques ρ_i des couches sont des paramètres qui sont ajustés par l'algorithme d'optimisation de GenX.

Une fois qu'on atteint la convergence de l'algorithme d'optimisation, le modèle physique d'interface est tracé à partir des paramètres du modèle. GenX trace alors le profil de densité électronique correspondant à ces paramètres. La figure 5.10 trace un profil typique d'une interface ainsi obtenue entre les substrats de platine et du liquide.

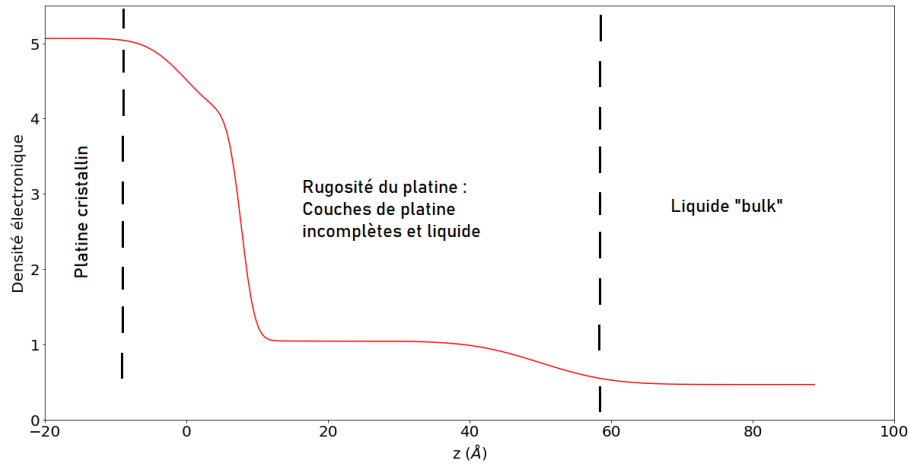


FIGURE 5.10 – Exemple de profil de densité électronique obtenu par fit sur GenX. L'axe des abscisses représente la direction verticale, orthogonale à la surface de réflexion, du bas vers le haut

Pour $z < -10 \text{Å}$, la densité électronique de $5 \text{el}/\text{Å}^3$ correspond à la densité électronique du platine monocristallin. Quand z augmente, la densité électronique décroît progressivement, au niveau de l'interface entre l'électrode de platine et le liquide. Sur cet exemple, pour $z > 60 \text{Å}$, loin de l'interface, la densité électronique atteint celle du liquide "bulk". Entre -10Å et 60Å la densité électronique intermédiaire décroissante correspond à l'interface entre l'électrode de platine et le liquide. Le processus standard appliqué pour les mesures de réflectivité consiste d'abord à mesurer la réflectivité de l'interface électrode / liquide pur (c'est à dire sans nanoparticules). Cette réflectivité permet de se donner un profil de densité électronique standard de la surface. Sans nanoparticules, la décroissance progressive de la densité électronique est attribuée à la rugosité, aux défauts de la surface, faite de couches incomplètes d'atomes de platine. Les mesures avec le même liquide avec ajout de nanoparticules sont effectuées ensuite, et les profils de densité électronique sont comparés à ce profil standard.

Dans les prochaines parties synthétisant les résultats des expériences (dont la liste est présentée tableau 5.2), nous présentons les résultats sous cette dernière forme de profil de densité électronique (comme sur la figure 5.10 qui sert d'exemple) et sous forme de réflectivité multipliée par θ^4 (comme sur la figure 5.8).

Les résultats sont présentés dans l'ordre des mesures. Les séries de mesure qui n'ont pas donné lieu à des résultats significatifs seront moins détaillées.

5.5 Résultats de la première campagne de mesure de mars 2018 : ferrofluides à base aqueuse

La première campagne de mesure porte sur les ferrofluides à base aqueuse. Le premier dispositif expérimental est prévu pour travailler avec toujours la même température de bas, au niveau de la surface de l'électrode. Fixer une température de 23 ° C sur la partie basse de la cellule doit permettre de limiter les réalignements dus aux dilatations thermiques entre chaque mesure de réflectivité. Cette température est également choisie pour être proche de la température ambiante. Les réflectivités sont mesurées en fonction de plusieurs différences de température ΔT appliquées par le haut de la cellule. Ces ΔT vont en pratique de 0 à 40K (c'est à dire une température du côté haut de la cellule variant de 23 à 63 ° C). Les réflectivités s'effectuent sur des surfaces d'électrodes cylindriques de platine monocristallin achetées auprès de MaTeCK et polies par SPL (Surface Preparation Laboratory, Pays-Bas).

Le ferrofluide étudié est constitué de nanoparticules de maghémite avec coating d'ions citrate en suspension dans l'eau (concentration de 0,2%). Ce ferrofluide et cette concentration ont été choisis pour être directement comparés aux résultats obtenus par microbalance (section 5.1).

Les importantes rugosités (de 4 à 5 nanomètres) et défauts de surface des deux électrodes de platine monocristallin dont on dispose pour cette campagne de mesure n'ont pas permis d'obtenir des réflectivités satisfaisantes pour interpréter les courbes de réflectivités et profils de densité électronique obtenus. Les éventuelles adsorptions de nanoparticules à la surface seraient cachées par les couches de platine incomplètes. Un examen au microscope des surfaces de platine permettait également de voir les traces d'un polissage mécanique, et d'une surface insuffisamment polie pour des mesures de réflectométrie.

5.6 Résultats de la deuxième campagne de mesure de juillet 2018 : ferrofluides à base de liquides ioniques

Les 4 séries de mesures conduites sont décrites au tableau 5.3.

TABLE 5.3 – Ordre des mesures effectuées lors de la seconde campagne de mesure

Électrode	Liquide	Fraction volumique de nanoparticules	Ordre des gradients de température appliqués
Pt1	EMI-TFSI	0%	0-10-20-30-20-10-0
Pt2	EMI-TFSI	0,05%	0-10-20-30-0-40-0
Pt1	EMI-TFSI	0,1%	0-10-20-30
Pt2	EMI-TFSI + rédox cobalt	0,05%	0-10-20-30-40-30-20-10-0

Ces liquides sont choisis pour reproduire au maximum les conditions expérimentales de mesure des coefficients Seebeck. Le même set de deux électrodes cylindriques de platine

monocristallin est réutilisé, après repolissage par SPL, ainsi que la même cellule de mesure. Pour chaque série de mesures, on alterne entre la première et la seconde électrode. Lorsque l'une est utilisée pour les mesures de réflectivité, l'autre suit le processus de nettoyage et traitement de surface.

5.6.1 Liquide ionique EMI-TFSI pur

On conduit l'expérience en augmentant le gradient de température de 0K à 30K (toujours chauffé par le haut) puis en diminuant de retour à 0K. Les densités électroniques dans la direction orthogonale à la surface de l'électrode sont comparés en fonction de ΔT (figure 5.11). La forme de ce profil de densité électronique est attribuée à la rugosité

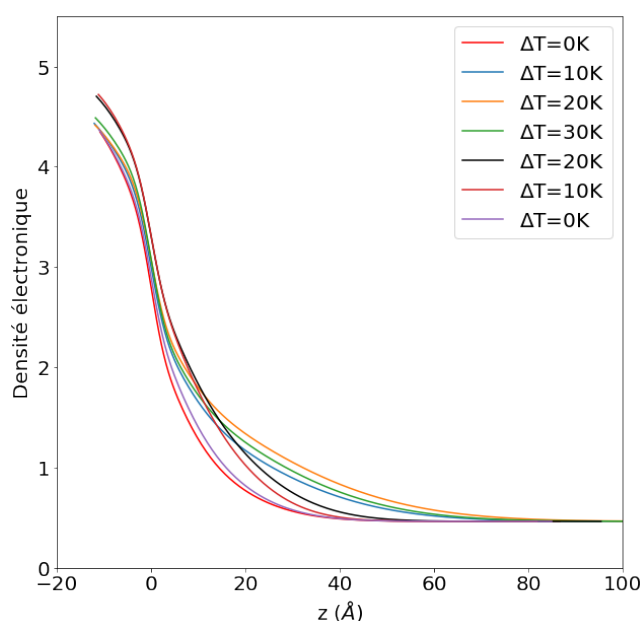


FIGURE 5.11 – Profils de densité électronique de l'interface entre électrode de platine et liquide ionique, en fonction de la différence de température (température de la surface de réflexion constante à 23 °C et gradient de température appliqué en chauffant du haut)

de la surface de l'électrode (de l'ordre de 1 à 2 nanomètres). Tout à gauche, en dessous de la surface ($z < -10\text{Å}$), la densité électronique de $5\text{ el}/\text{Å}^3$ correspond à la densité du platine monocristallin. À droite, pour $z > 60\text{Å}$, la densité électronique de $0,33$ correspond à celle de l'eau, "loin" au dessus de la surface. Entre les deux, la diminution progressive de la densité électronique est attribuée à la rugosité de l'électrode. Cette zone est faite de couches d'atomes de platine incomplètes, ou d'éventuels dépôts à la surface. Les petites différences de profil sur la figure 5.11 ne sont pas significatives mais attribuables à des incertitudes de mesure et modifications de l'alignement.

Toutes choses égales par ailleurs, pour les prochaines séries de mesure, les différences significatives de profil avec ce profil "standard" obtenus sans les nanoparticules pourront être attribuées aux nanoparticules de maghémite, si cela à un sens physique en terme de densité électronique et d'épaisseur de couche.

5.6.2 Liquide ionique EMI-TFSI + 0,1% de NP

Une fraction volumique de 0,1% de maghémite est ajoutée au liquide ionique. Le profil de densité électronique de la surface de la même électrode est étudié avec ce liquide à différents gradients de température. Ces profils sont comparés en fonction de ΔT à la figure 5.12. Pour comparaison, le profil standard de rugosité de l'électrode dans le liquide ionique pur est donné en noir. La première mesure après addition des nanoparticules pour un gradient de température nul (en bleu) semble parfaitement reproduire ce profil (donc pas de couche supplémentaire). À partir de la seconde mesure ($\Delta T \neq 0$) en revanche, on observe une augmentation de la densité électronique à la surface de l'électrode, c'est à dire l'apparition d'une couche supplémentaire d'une densité électronique autour de $1.4e/\text{\AA}^3$ et une épaisseur d'environ 80\AA . Ces densités et épaisseurs correspondent à une monocouche compacte de nanoparticules. Il ne semble pas y avoir de différence significative entre $\Delta T=10\text{K}$ et $\Delta T=20\text{K}$. Pour $\Delta T=30\text{K}$, l'origine expérimentale de la différence de profil est inconnue.

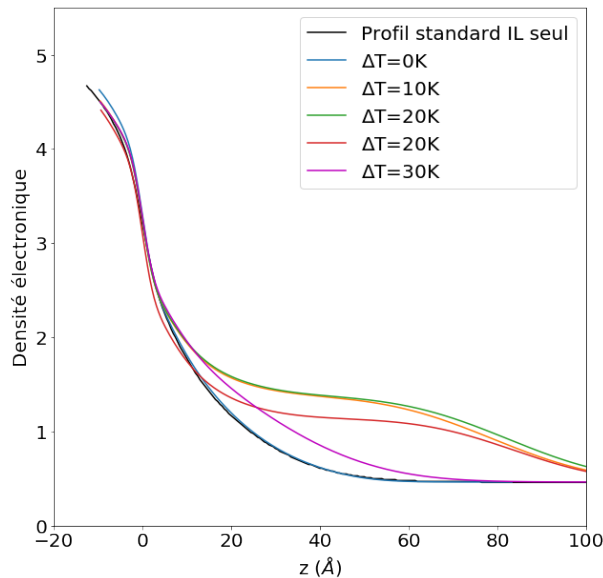


FIGURE 5.12 – Profils de densité électronique de l'interface électrode / liquide ionique + 0,1% NP. Le profil en noir est le profil standard de l'électrode obtenu à la section précédente pour le liquide ionique pur.

5.6.3 Liquide ionique EMI-TFSI + 0,05% de NP

Un liquide ionique d'EMI-TFSI est préparé avec 0,05% de fraction volumique de nanoparticules avec une seconde électrode notée Pt2. Aucun profil de densité électronique avec liquide ionique pur n'a été réalisé pour cette seconde électrode (tableau 5.3). Cela implique de devoir laisser davantage de paramètres pour modéliser sa rugosité, malgré la présence de nanoparticules pour l'ensemble des mesures avec cette électrode. Les profils de densité électronique ainsi obtenus sont présentés figure 5.13. Le profil de densité électronique correspondant à la rugosité de la surface de platine est effectivement différent de celui de la première électrode utilisée pour les deux séries de mesures précédentes (figures 5.11 et 5.12). Pour la première électrode Pt1, la décroissance de la densité élec-

tronique est progressive sur une hauteur de 30 à 40Å (figure 5.11). En revanche, pour cette seconde électrode Pt2, la surface semble bien plus marquée par une décroissance très rapide sur quelques Å (zone $-1 < z < 1$ de la figure 5.13). Une comparaison immédiate avec le profil standard obtenu pour le liquide ionique pur n'est donc pas pertinente à cause de cette différence de surface. En prenant néanmoins un modèle semblable de paramètres, on constate que les profils de densité électronique mettent en lumière une couche d'une densité électronique d'environ $1.3e/\text{Å}^3$ et d'une épaisseur de 80Å, qui correspond à une monocouche compacte de nanoparticules, en cohérence avec les résultats obtenus pour la fraction volumique de 0,1%. De plus cette couche ne semble pas non plus être affectée par le gradient de température, mis à part deux profils différents pour les gradients de température $\Delta T = 10K$ et $\Delta T = 30K$, que l'on attribue aux incertitudes de mesure (alignement) et de fitting.

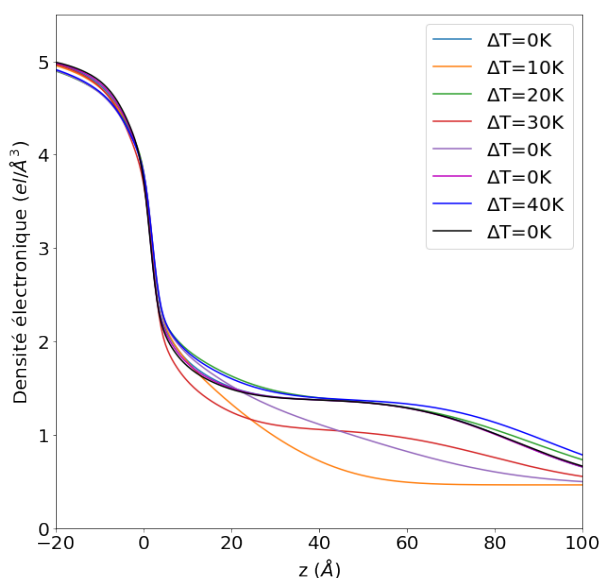


FIGURE 5.13 – Profils de densité électronique de l'interface électrode / liquide ionique + 0,05% de nanoparticules.

5.6.4 Liquide ionique + 0,05% de NP + couple rédox

La présence d'un couple rédox dans l'électrolyte peut modifier la force ionique à l'interface entre l'électrode de platine et l'électrolyte, et ainsi modifier l'adsorption de nanoparticules. L'addition de ce couple rédox vise aussi à le même électrolyte que celui du chapitre 4. Le sel rédox $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{TFSI}_{2/3}$ est ajouté au précédent électrolyte, et la même seconde électrode Pt2 est utilisée. Les profils de densité électronique ainsi obtenus sont présentés figure 5.14.

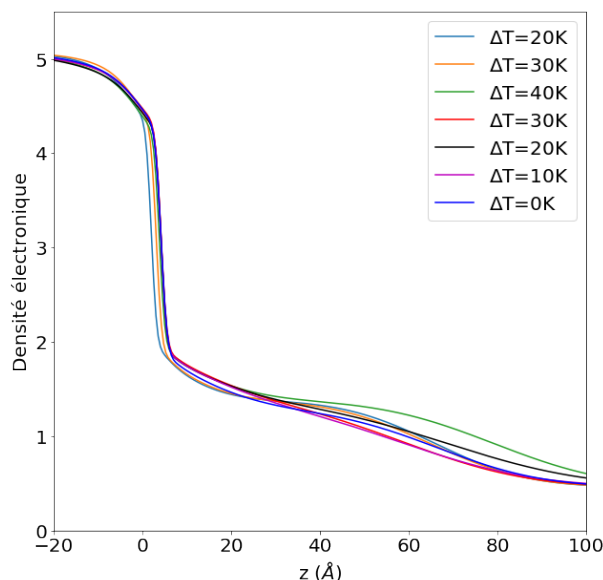


FIGURE 5.14 – Profil de densité électronique à la surface, avec l'électrolyte à base de liquide ionique, et addition de 0,05% de NPs et de couple redox

Le comportement de la densité électronique entre -10\AA et 10\AA est comparable avec celui de la mesure précédente sans le couple redox. Cette cohérence entre les deux mesures vient renforcer l'interprétation que l'on peut faire de cette partie du profil que l'on attribue à la rugosité de la seconde électrode. Une couche supplémentaire d'environ $1.4 \text{ el}/\text{\AA}^3$ et une épaisseur de 70\AA est également observée. L'adsorption des nanoparticules sur l'électrode de platine est alors similaire à celle observée à la série de mesure précédente. Le couple redox ne semble pas avoir d'influence.

5.6.5 Conclusion

Des nanoparticules de maghémite en suspension dans le liquide ionique EMI-TFSI forment une monocouche compacte à la surface d'électrodes de platine. Cette adsorption semble irréversible. En revanche, elle ne semble pas dépendre ni du gradient de température, ni de la concentration (même adsorption pour une fraction volumique de 0,05% et 0,1%). Comme la température de la surface de réflexion est maintenue à 23°C , nous ne savons pas si cette adsorption peut en dépendre. En revanche, du fait de l'importante rugosité de la surface, nous ne pouvons conclure non plus si cette adsorption se forme avec le temps, ou avec l'application du gradient de température.

5.7 Résultats de la troisième campagne de mesure de novembre 2020 : contrôle en température de la surface de réflexion pour différents coatings et concentrations de nanoparticules

Les différentes mesures avec la même cellule expérimentale que pour les deux premières campagnes sont présentées tableau 5.4.

Série	Électrode	Liquide	Coating	Φ	Températures appliquées $T_{\text{haut}}/T_{\text{bas}}$ en °C
1	Pt	EMI-TFSI + 10mM rédox	SBMIM	0%	20/20-40/40-60/60-80/80-20/20
	Pt	EMI-TFSI + 10mM rédox	SBMIM	0,05%	20/20-40/40-60/60-80/80-20/20
	Pt	EMI-TFSI + 10mM rédox	SBMIM	0,1%	20/20-40/40-60/60-80/80-20/20
2	Pt	EMI-TFSI + 10mM rédox	SBMIM	0%	20/20-50/20-50/50-80/50-80/80-20/20
	Pt	EMI-TFSI + 10mM rédox	SBMIM	0,05%	20/20-50/20-50/50-80/50-80/80-20/20
	Pt	EMI-TFSI + 10mM rédox	SBMIM	0,1%	20/20-50/20-50/50-80/50-80/80-20/20

TABLE 5.4 – Ordre des mesures effectuées lors de la troisième campagne de mesure avec contrôle en température.

Lors des deux premières campagnes de mesure, la partie basse de la cellule thermo-électrique, et notamment au niveau de l'interface électrode/électrolyte qui sert de plan de réflexion des rayons X, nous avons maintenu une température constante proche de la température ambiante. Le gradient de température au sein du liquide est induit en chauffant par le haut. Nous n'avons pas observé de différences significatives dans les profils de densité en fonction du gradient. Pour entamer cette troisième campagne de mesures, nous commençons par effectuer des mesures pour une cellule isotherme, mais dont on fait varier la température, en chauffant à la fois le bas et le haut. Des températures allant de 20 à 80 °C sont alors appliqués, par paliers de 20K. Les fractions volumiques en nanoparticules vont de 0, 0,05% à 0,1%.

La seconde série de mesure est effectuée avec les mêmes liquides et nanoparticules mais des températures appliquées différentes (avec alternance de configuration isotherme et configuration avec gradient de température de 30K).²

2. Une troisième série de mesure en fin de campagne a été effectuée avec le coating de nanoparticules PAC₆MIM au lieu de SBMIM mais les résultats de réflectivité ne sont pas exploitables et pas présentés.

Le processus de traitement de surface et nettoyage de la cellule est effectué entre les deux séries de mesures. La surface de réflexion des rayons X n'est plus l'électrode platine MaTecK mais une électrode prêtée par ESRF (J. Drnec). Plus épaisse (3mm d'épaisseur au lieu de 1mm) mais moins large (7mm au lieu de 10), cet échantillon de platine monocristallin a une surface mieux polie qui se prête mieux à de telles expériences.

5.7.1 Série 1 : EMI-TFSI et maghémite en configuration isotherme

La figure 5.15 compare les réflectivités obtenues pour le liquide ionique sans (a) et avec nanoparticules (b). On n'observe pas l'angle critique autour de $0,5^\circ$ dans les réflectivités effectuées pour le liquide avec nanoparticules (b). Ces courbes, très différentes des réflectivités standards attendues telles que présentées figure 5.8, traduisent un défaut de mesure, d'alignement, et ne sont pas exploitables pour obtenir les profils de densité électronique. Les analyses des profils de densité électronique correspondant à ces réflectivités n'ont pas été approfondies.

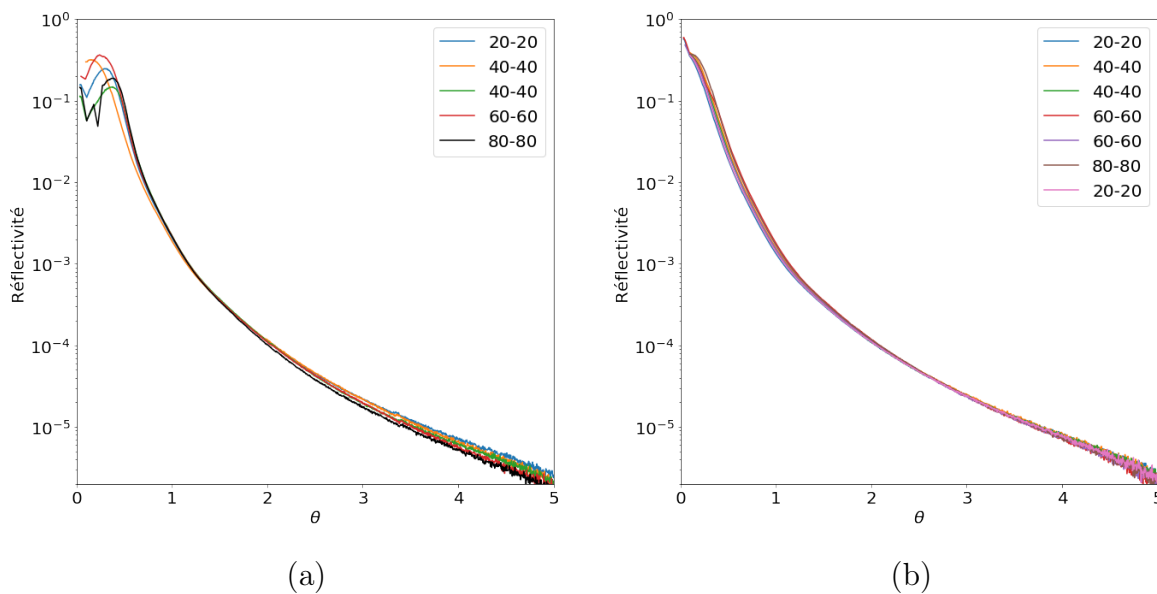


FIGURE 5.15 – EMI-TFSI : comparaison pour différentes températures appliquées des réflectivités mesurées du liquide : (a) sans NP (b) avec addition de 0,05% de NP correspondante

5.7.2 Série 2 : EMI-TFSI et maghémite, configuration avec ou sans ΔT

La seconde série de mesure reprend la même électrode de platine monocristallin (après avoir effectué le processus de nettoyage de surface), et les mêmes liquides (liquide ionique EMI-TFSI et addition de 0%, 0,05% et 0,1% de nanoparticules). Contrairement à la 1ère série de mesure où la cellule est à chaque fois isotherme, cette série de mesure est effectuée avec application de gradients de température, toujours avec la température la plus chaude en haut pour éviter la convection et rester dans les hypothèses du chapitre 2 (tableau 5.4).

Liquide ionique sans nanoparticules (NPs)

Les courbes de réflectivité ainsi que les profils de densité électronique correspondants sont présentés figure 5.16.

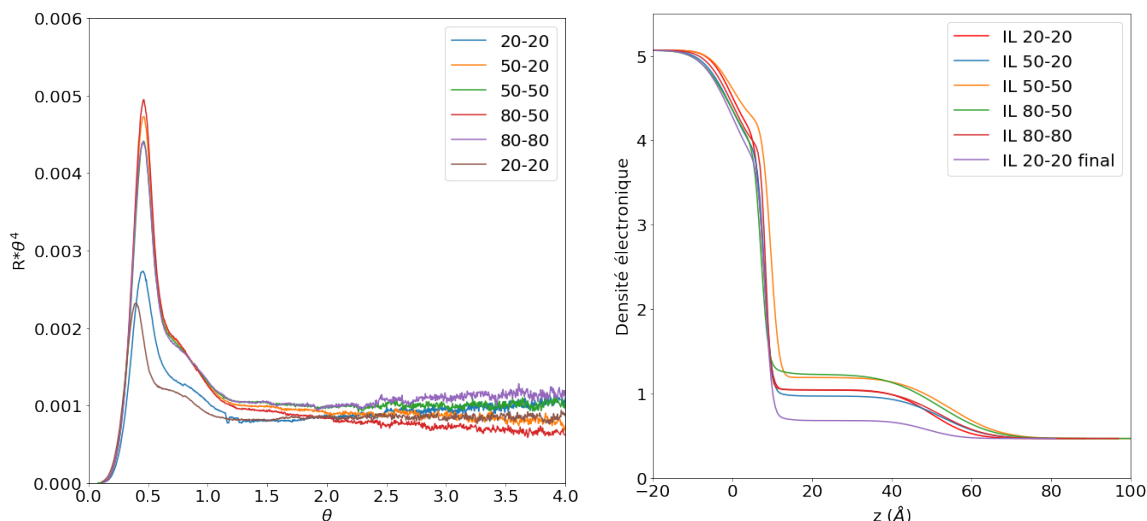


FIGURE 5.16 – EMI-TFSI sans NPs : comparaison pour différentes températures appliquées de : (a) La réflectivité (b) La densité électronique correspondante

Ce profil de l'interface platine/liquide ionique fait apparaître une couche d'entre 4 et 5 nanomètres d'une densité électronique intermédiaire autour de $1,2 \text{ el}/\text{Å}^3$. Une telle densité électronique ne peut être attribuée au liquide, ou à la formation d'une structure spécifique du liquide. Cela correspondrait à multiplier par plus de deux sa densité, ce qui n'est pas réaliste sur une telle épaisseur d'un point de vue physique. On attribue alors ce profil à une couche de platine incomplet, illustré à la figure 5.17.

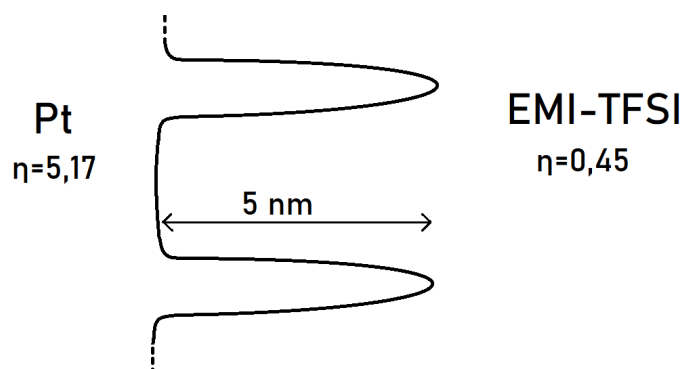


FIGURE 5.17 – Illustration schématique de l'interface Platine / Liquide ionique : décroissance de la densité électronique ρ de $5,17 \text{ el}/\text{Å}^3$ (Platine) à $0,45 \text{ el}/\text{Å}^3$ (EMI-TFSI)

EMI-TFSI et fraction volumique de 0,05% de NPs

Le modèle de fit est très similaire de celui utilisé pour le liquide sans nanoparticules, avec uniquement l'ajout entre le liquide ionique et les couches de platine incomplet d'une couche de nanoparticules de densité et d'épaisseur ajustable. Les profils obtenus sont

présentés à la figure 5.18. On note pour ses profils que la densité électronique n'est pas strictement décroissante autour de 20-30Å au dessus de la surface de l'électrode. Cela n'est pas inenvisageable d'un point de vue physique, étant donné que les nanoparticules sont sphériques. La densité électronique à la surface de l'électrode peut alors être plus faible strictement à la surface du platine, où seul le bord des nanoparticules contribue à la densité électronique; alors que 3nm au dessus de la surface, au niveau où les nanoparticules sont les plus larges, elles y contribuent davantage, comme l'illustre la figure 5.19. Ce surplus de densité électronique par rapport à celui observé pour le liquide ionique pur, est attribué à l'addition des nanoparticules.

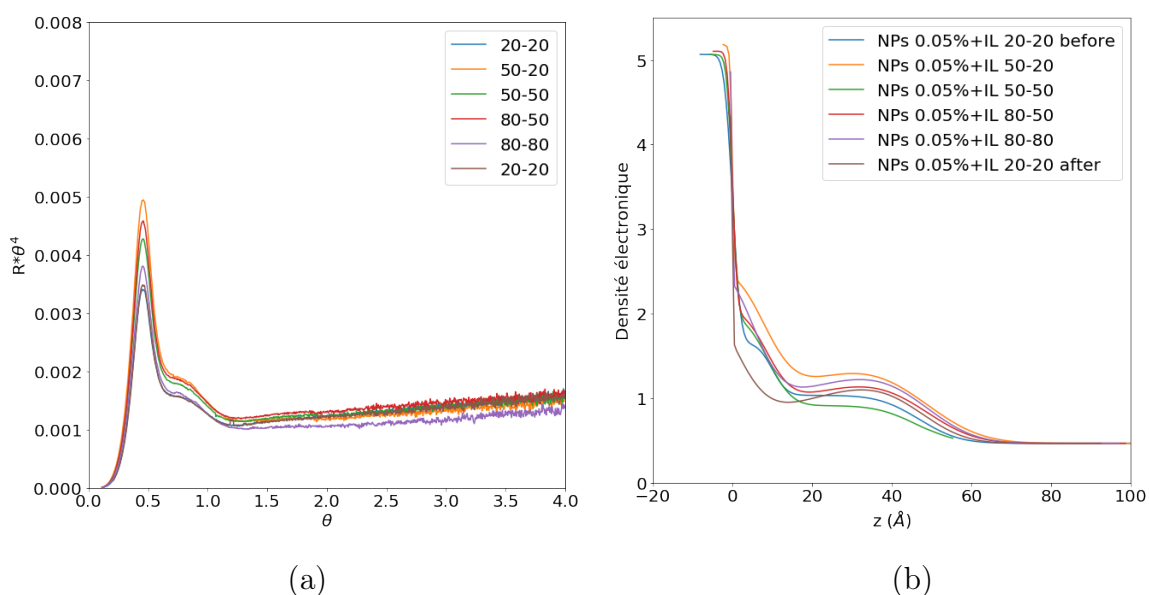


FIGURE 5.18 – EMI-TFSI et 0,05% de NPs : comparaison pour différentes températures appliquées de : (a) La réflectivité (b) La densité électronique correspondante

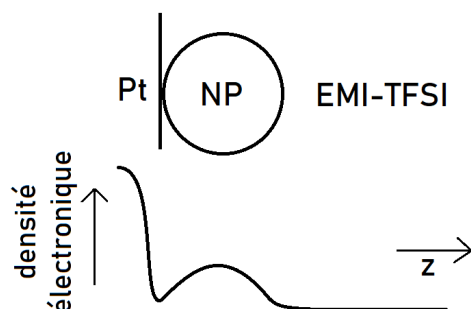


FIGURE 5.19 – Illustration schématique de l'interface Platine / Liquide ionique avec adsorption de nanoparticules et profil de densité électronique correspondant

EMI-TFSI et fraction volumique de 0,1% de NPs

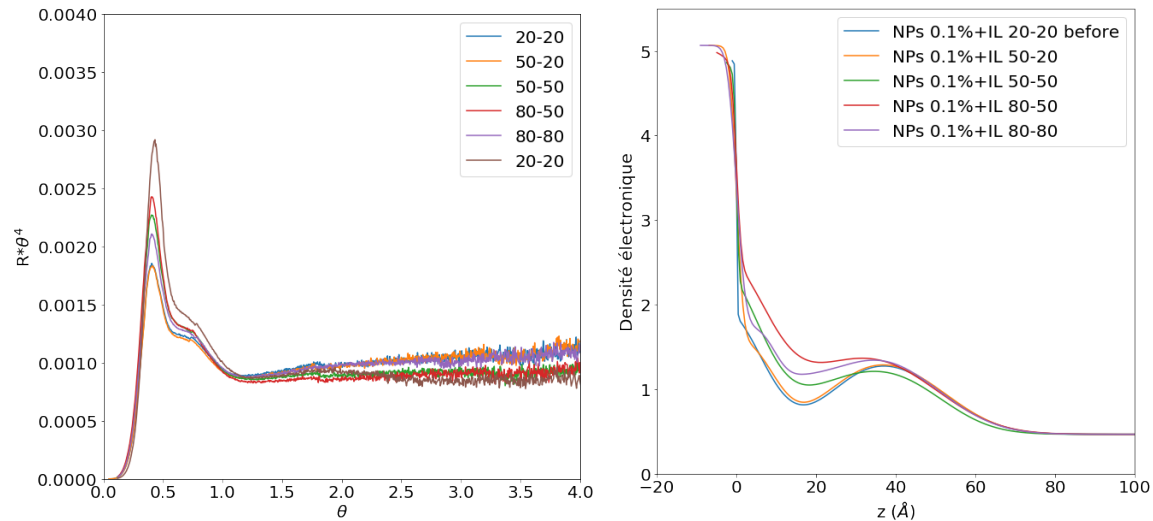


FIGURE 5.20 – EMI-TFSI et 0,1% de NPs : comparaison pour différentes températures appliquées de : (a) La réflectivité (b) La densité électronique correspondante

Comme pour le ferrofluide à concentration de 0,05%, les profils de densité ne sont pas strictement décroissants, et tendent même à épouser davantage la forme d'une couche de nanoparticules sphériques adsorbées (figure 5.19).

Surplus de densité électronique dû à l'adsorption de nanoparticules

Pour chaque profil de densité électronique obtenu présenté à la section précédente, on évalue la densité électronique supplémentaire observée à la surface de l'électrode. Nous intégrons la surface de surplus de densité électronique par rapport au liquide ionique. Cette surface correspond à la surface hachurée du profil de densité électronique de la figure 5.21, où le profil pour le liquide ionique pur à la température de 20 ° C est présenté comme exemple.

Cette surface est calculée pour l'ensemble des mesures de cette série : pour chaque concentration en nanoparticules (0%, 0,05% et 0,1%) et pour chaque gradient de température (20/20, 50/20, 50/50, 80/50, 80/80, puis 20/20 de nouveau). L'ensemble des résultats est synthétisé dans le tableau 5.5. Comme on l'a vu en comparant les profils de densité électronique, la dépendance de la couche de surface avec la température n'est pas évidente. Pour évaluer l'effet de la concentration en nanoparticules, on effectue une moyenne sur l'ensemble des différents gradients de températures.

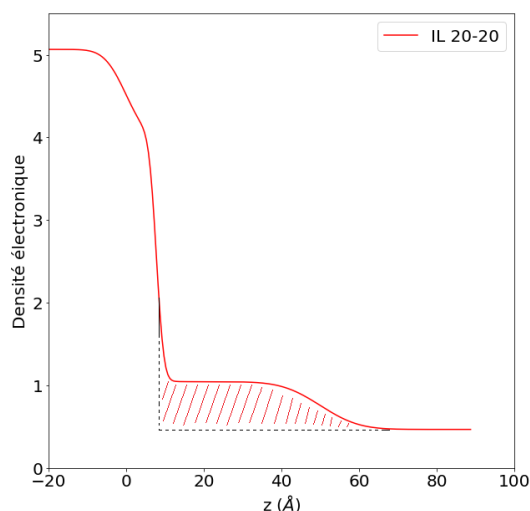


FIGURE 5.21 – Surplus d’électrons à la surface de l’électrode par rapport à une surface platinée / liquide ionique idéale ; exemple du profil de l’échantillon

NPs	Intégrale du surplus d’électrons par rapport au liquide ionique pur (en \AA^2)						
	20/20	50/20	50/50	80/50	80/80	20/20	Moyenne
0%	26,4	24,6	33,9	36	11,6	11,6	24
0,05%	31,8	40	28,4	37,8	38,6	32,8	34,9
0,1%	42,2	40,6	39,8	44,9	46,3	/	42,8

TABLE 5.5 – Surplus de densité électronique sur 60\AA à la surface de l’électrode

Surface de l’électrode pour le liquide ionique sans nanoparticules

Tout d’abord, pour le liquide ionique sans nanoparticules, on constate une importante variation de cette densité électronique à la surface de l’électrode en fonction du gradient de température. On n’observe cependant pas véritablement de corrélation entre cette valeur et les températures des électrodes. Il n’y a pas non plus d’interprétation possible de ces variations observées en terme de comportement du liquide ionique. On en déduit d’une part, que cette couche de surface est liée à des imperfections de surface du platine, qui n’est pas parfaitement poli. D’autre part, sans explication rationnelle à apporter pour expliquer ces variations, on les interprète comme des variations expérimentales et nous indique une incertitude de mesure.

Effet de la concentration en nanoparticules du ferrofluide

Pour les ferrofluides avec une fraction volumique de 0,05% et 0,1% de nanoparticules, on constate que l’addition de nanoparticules induit une augmentation de la densité électronique à la surface de l’électrode. Toutes choses étant égales par ailleurs, on peut traduire cette augmentation par une adsorption de nanoparticules à la surface de l’électrode. Le tableau 5.6 traduit cette augmentation en concentration en nanoparticules. Cette adsorption

s'effectue sur 60Å, soit 6nm, correspondant sensiblement à la taille des nanoparticules. Au delà de 6nm au dessus de la surface du platine, la densité électronique est celle du liquide ionique.

NPs	Surplus d'électrons à la surface (/Å ²)	Surplus de densité électronique moyen sur 6nm (/Å ³)	Surplus par rapport au liquide ionique (0% de NPs)	Part de NPs correspondante
0%	24	0,40	0	0
0,05%	34,9	0,58	0,18	0,19
0,1%	42,8	0,71	0,31	0,33

TABLE 5.6 – Évaluation de la concentration en nanoparticules correspondant à l'augmentation de la densité électronique de surface mesurée

La seconde colonne est la moyenne du surplus de densité électronique selon les mesures effectuées à différentes températures, déjà présenté au tableau 5.5. La troisième colonne est la densité électronique supplémentaire moyenne sur les 6nm au dessus de l'électrode, obtenu directement en divisant les valeurs de la seconde colonne par 60Å. La quatrième colonne calcule la différence de ce surplus de densité électronique pour les ferrofluides par rapport au surplus de référence obtenu pour le liquide ionique sans addition de nanoparticules. La cinquième et dernière colonne calcule la part de nanoparticules dans cette couche correspondante à une telle augmentation. Une part x de nanoparticules dans cette monocouche donne une densité électronique ρ sur cette couche de :

$$\rho_{\text{monocouche}} = x \cdot \rho_{\text{maghemite}} + (1 - x) \cdot \rho_{\text{IL}} \quad (5.2)$$

Le surplus vaut

$$\rho_{\text{monocouche}} - \rho_{\text{IL}} = x \cdot (\rho_{\text{maghemite}} - \rho_{\text{IL}}) \quad (5.3)$$

On peut alors en déduire la valeur de la part x de nanoparticules dans cette monocouche :

$$x = \frac{\rho_{\text{monocouche}} - \rho_{\text{IL}}}{\rho_{\text{maghemite}} - \rho_{\text{IL}}} \quad (5.4)$$

Ainsi, les densités électroniques mesurées dans cette couche correspondent à une addition d'une monocouche d'une compacité de 19% en nanoparticules pour le ferrofluide à 0,05% de nanoparticules et d'une compacité de 33% pour le ferrofluide à 0,1%. Cette seconde compacité correspondrait à près de la moitié de la compacité maximale de sphères de même rayon dans un volume donné.

Effet de la température

L'effet de la température est à observer dans le tableau 5.5. Il ne semble pas y avoir d'effet caractéristique de la température pour le liquide ionique sans nanoparticules. Cependant, en restant prudent étant données les incertitudes de mesure, il semble que l'application du premier gradient de température (50 ° C/20 ° C) pour le ferrofluide à 0,05%

de nanoparticules induise le premier une adsorption spécifique de nanoparticules. Cet effet serait partiellement réversible puisqu'on revient à une densité électronique plus faible en enlevant le gradient de température ($50^\circ\text{C}/50^\circ\text{C}$). La densité électronique réaugmente ensuite lorsqu'un gradient de température ($80^\circ\text{C}/50^\circ\text{C}$) est appliqué entre le haut et le bas de la cellule de mesure. Elle reste stable aux plus hautes températures mesurées ($80^\circ\text{C}/80^\circ\text{C}$) avant de revenir en partie à sa valeur de départ en retournant aux premières températures appliquées de 20° sur l'ensemble de la cellule.

Le surplus de densité électronique sur la couche au dessus de l'électrode reste stable autour de $40\text{ el}/\text{\AA}^2$ pour le ferrofluide à 0,1%. Il peut s'agir d'une manifestation de la thermodiffusion : les nanoparticules ont un coefficient Soret positif; elles sont thermophobes et tendent à se diriger vers le côté froid.

5.8 Résultats de la troisième campagne de mesure : Contrôle en tension des électrodes

5.8.1 Spécificités de la cellule

Un gradient de température induit une tension interne au sein de l'électrolyte via le coefficient Seebeck interne comme présenté au chapitre 2. Les contraintes expérimentales d'un contrôle en température ne peuvent induire que des tensions internes peu importantes (de l'ordre de quelques dizaines de mV maximum). Pour étudier l'impact d'un champ électrique plus important sur les nanoparticules et l'éventuelle adsorption de nanoparticules qui peut en résulter, il faut connecter les deux électrodes à un générateur de tension. Les nouvelles contraintes de connexion électriques couplées aux contraintes d'étanchéité ne permettent pas d'utiliser la cellule horizontale. On ne peut pas non plus facilement connecter l'électrode de platine monocristallin sans la dégrader.

Nous concevons une nouvelle cellule pour effectuer les mesures de réflectivité avec contrôle en tension. Une cellule verticale rectangulaire avec deux électrodes rectangulaires plaquées aux extrémités et plongées partiellement dans l'électrolyte permet de connecter les électrodes électriquement par le haut sans que les fils ne soient eux-mêmes en contact direct avec le liquide. Ce nouveau design est présenté figure 5.22. Les électrodes utilisées pour ce montage sont des substrats de platine déposé sur du silicium provenant de AXO-Dresden. Le platine à une épaisseur de 100nm déposé sur 1mm de silicium. Nous recevons ces substrats sous la forme d'une plaque circulaire de 10cm de diamètre prédécoupée en carrés de 1cm par 1cm (taille correspondante pour l'insertion dans la cellule de mesure). Comme pour les autres dispositifs expérimentaux, le corps de la cellule est en PEEK et est usiné par l'atelier du SPEC. Les électrodes sont insérées dans deux fentes verticales et maintenues sur les côtés de la cellule par une cale en Téflon pour chacune d'elles. Avant de visser, on glisse entre la surface de l'électrode et la cale un fil en platine pour assurer le contact électrique qui servira en contrôle du potentiel électrique des deux électrodes. Le fil de platine fait $300\mu\text{m}$. Sur une de leurs extrémités, les deux fils ont été préalablement pressés sur 2mm pour avoir une épaisseur de seulement $60\mu\text{m}$ mais une plus large surface de contact avec l'électrode.

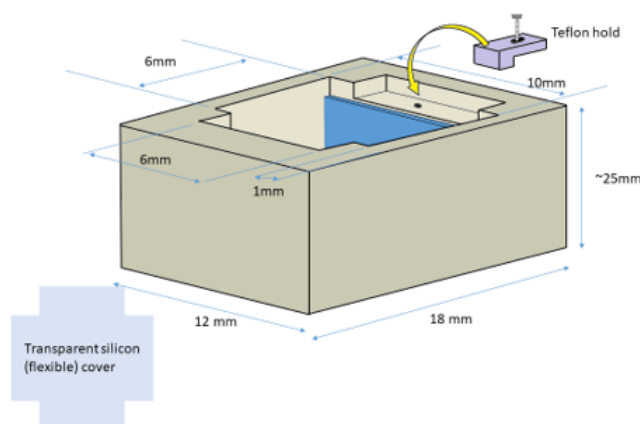
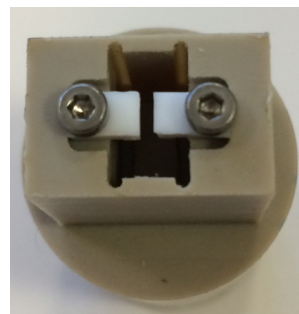


Schéma du design de la cellule verticale



Vue de haut de la cellule (sans les électrodes)

FIGURE 5.22 – Cellule verticale pour l'expérience de réflectivité des rayons X avec le contrôle en tension

Après le montage du corps de la cellule avec les deux électrodes, les deux pièces de Téflon et les deux fils, l'électrolyte est inséré par le haut de la cellule sous une cloche d'argon. La cellule est finalement fermée par une couverture en silicone transparent flexible (PDMS) pour conserver l'atmosphère d'argon à l'intérieur de la cellule de mesure. On applique des tensions allant de 0V à 1V en terminant par -1V. L'électrode de réflexion est reliée à la masse.

5.8.2 Réflectivité sous vide

Une réflectivité sous vide est effectuée préalablement par SIXS (A. Coatti), pour vérifier la qualité de la surface et la possibilité de conduire les mesures prévues avec ces nouvelles électrodes (figure 5.23). Contrairement aux électrodes de platine monocristallin, on observe pour ces substrats deux types d'oscillations sur la courbe de réflectivité :

1. Des petites oscillations, particulièrement visibles entre 1° et 3° . Ces petites oscillations correspondent à la large couche de platine déposé sur le substrat de silicium. Les fits indiquent que cette couche a une épaisseur entre $1000 \pm 5 \text{ \AA}$, exactement la taille de 100nm annoncée par le fabricant.
2. Des grandes oscillations visibles notamment entre 2° et 4° . La largeur de ces oscillations correspond à une couche d'une taille d'environ 5nm. Il s'agit d'une couche additionnelle présente à la surface du platine. Il aurait également pu s'agir d'une couche intermédiaire placée entre le substrat de silicium et le dépôt de platine. Les techniques de dépôt de couches minces peuvent en effet faire intervenir des couches intermédiaires, notamment entre un substrat de silicium et une couche métallique.

Trois remarques nous aurons finalement permis d'éliminer l'hypothèse d'une couche intermédiaire. Premièrement, le fabricant nous confirme que le platine est directement dé-

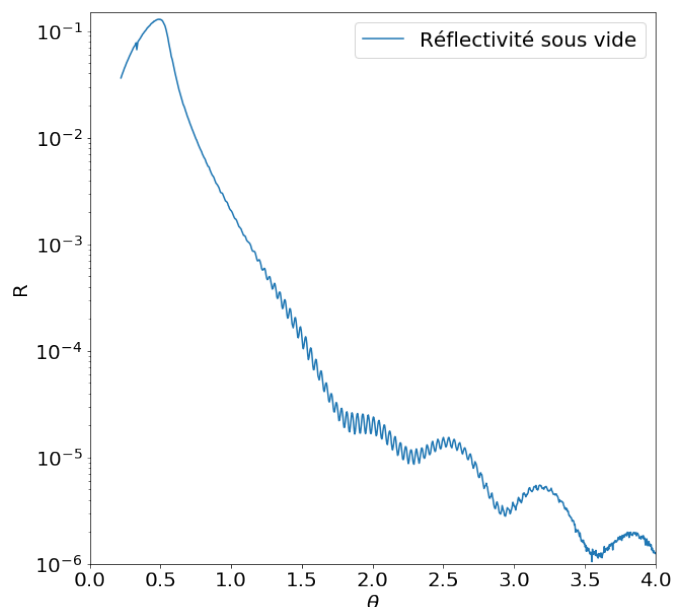


FIGURE 5.23 – Réflectivité d'une électrode de platine déposée sur substrat de silicium

posé sur le silicium, sans couche intermédiaire d'accroche. Une petite couche intermédiaire, formée à l'interface, d'un alliage de platine et de silicium, est néanmoins envisageable. Les atomes de platine et de silicium peuvent s'interpénétrer à l'interface du substrat et du platine déposé. Une interpénétration si marquée d'une taille de 5nm ne semble pas envisageable. Deuxièmement, la qualité des fits effectués est meilleure avec un modèle où la couche est au dessus du platine qu'entre le platine et le silicium. Enfin, le laboratoire nous envoie une réflectivité d'un échantillon directement après sa fabrication. Bien que cette réflectivité aille moins loin en terme de vecteur d'onde de rayons X incidents (énergie des photons de 8keV), on n'observe pas dans leur réflectivité les grandes oscillations (figure 5.24).

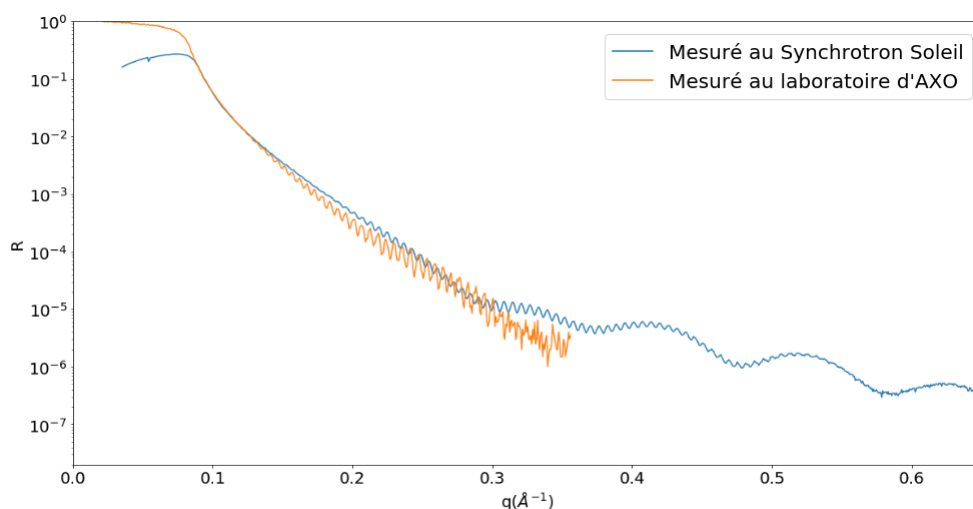


FIGURE 5.24 – Comparaison des réflectivités sous vide du wafer de Pt déposée sur substrat de Si, obtenues au Synchrotron Soleil et au laboratoire AXO

Bien que les wafer ont été conservés a priori dans un emballage sous vide puis stocké sous atmosphère d'azote dans l'année qui a séparé leur fabrication et leur utilisation, il semble qu'une couche se soit formée à la surface, due à une oxydation ou un dépôt pendant leur transport ou leur stockage. Le fit de cette réflectivité sous vide permet néanmoins de retrouver le profil de densité électronique complexe de cette électrode et servir de base de comparaison aux profils qui seront obtenus dans le cas des ferrofluides.

5.8.3 Comparaison des réflectivités en fonction de la tension

Ce dispositif vertical avec contrôle en tension présente un grand avantage par rapport au dispositif avec contrôle en température présenté dans toutes les sections précédentes : pour un même liquide, il n'y a pas besoin de répéter l'alignement avant chaque application de tension. En effet, les modifications de températures induisaient des dilatations thermiques légères mais suffisantes pour qu'elles nécessitent un réalignement avant d'effectuer chaque réflectivité. Les alignements identiques pour chaque tension facilitent la comparaison des réflectivités et leur traitement en supprimant tous les paramètres géométriques.

Trois types de ferrofluides à base de liquide ionique ont été étudiés avec ce dispositif, présentés au tableau 5.7

TABLE 5.7 – Ordre des mesures effectuées lors de la troisième campagne de mesure avec contrôle en température

Série	Liquide	Coating	Fraction volumique de nanoparticules	Tensions appliquées à partir de l'électrode de travail (en mV)
1	EMI-TFSI + rédox Co 10mM	SBMIM	0 - 0,05% - 0,1%	Circuit ouvert, 0, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, -1000
2		PAC6	0 - 0,05% - 0,1%	
3	EMI-Acétate + 10mM rédox	SBMIM	0 - 0,05%	

Comme attendu, pour le liquide ionique sans nanoparticules, dans les trois cas on n'observe pas de différences de réflectivité en fonction de la tension appliquée. La figure 5.25 le montre pour le cas de l'EMI-TFSI. Les réflectivités sont presque complètement superposées.

En revanche, nous n'observons pas non plus de différences de réflectivités en fonction de la tension pour les ferrofluides à 0,05% et 0,1% de nanoparticules. Par exemple, la figure 5.26 le montre pour le cas de l'EMI-TFSI et 0,1% de nanoparticules de maghémite, coating SBMIM.

Pour toutes les séries de réflectivités, la tension ne semble pas avoir d'influence.

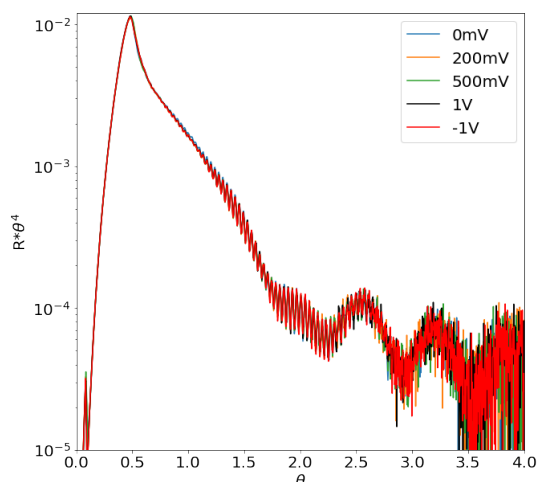


FIGURE 5.25 – Réflectivités avec EMI-TFSI pour différentes tensions appliquées

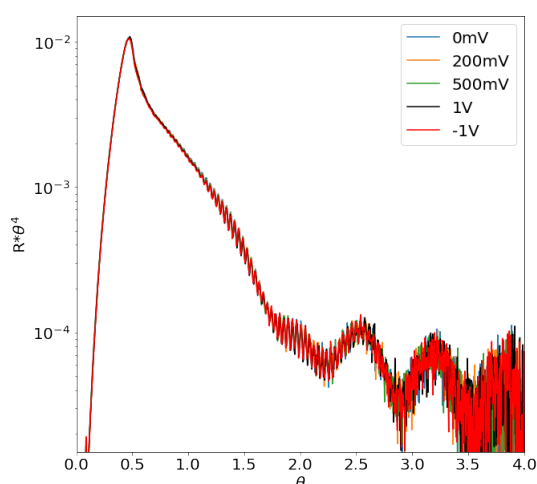


FIGURE 5.26 – Réflectivités avec EMI-TFSI et 0,1% de maghémite-SBMIM pour différentes tensions appliquées

5.8.4 Comparaison en fonction des ferrofluides et de la concentration en nanoparticules

Pour les trois séries de mesure (tableau 5.7, à concentration en nanoparticules données, les réflectivités mesurées des électrodes sont quasiment superposées les unes des autres. Pour un même liquide ionique et même type de nanoparticules, on peut alors comparer les réflectivités en fonction de la concentration en nanoparticules pour observer l'éventuel effet des nanoparticules à la surface de l'électrode.

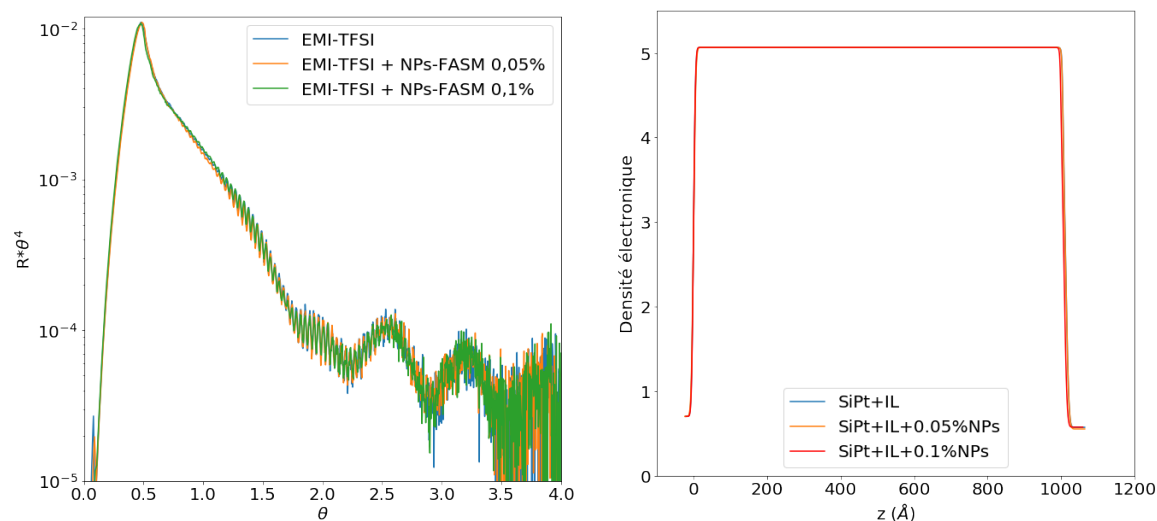


FIGURE 5.27 – EMI-TFSI et nanoparticules de maghémite coating SBMIM : comparaison pour des concentrations de 0%, 0,05% et 0,1% de NPs de : (a) La réflectivité (b) La densité électronique correspondante

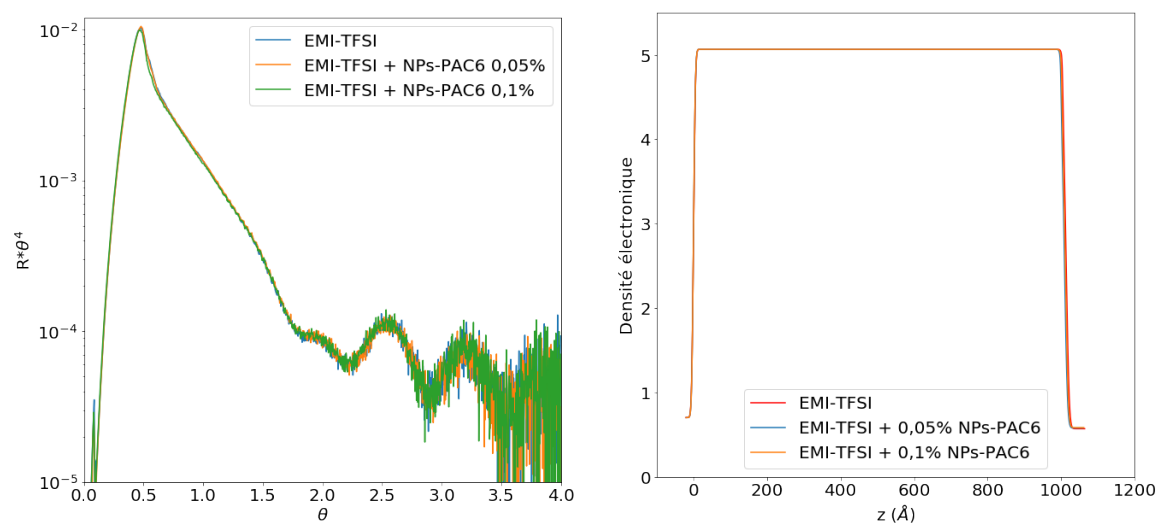


FIGURE 5.28 – EMI-TFSI et nanoparticules de maghémite coating PAC6 : comparaison pour des concentrations de 0%, 0,05% et 0,1% de NPs de : (a) La réflectivité (b) La densité électronique correspondante

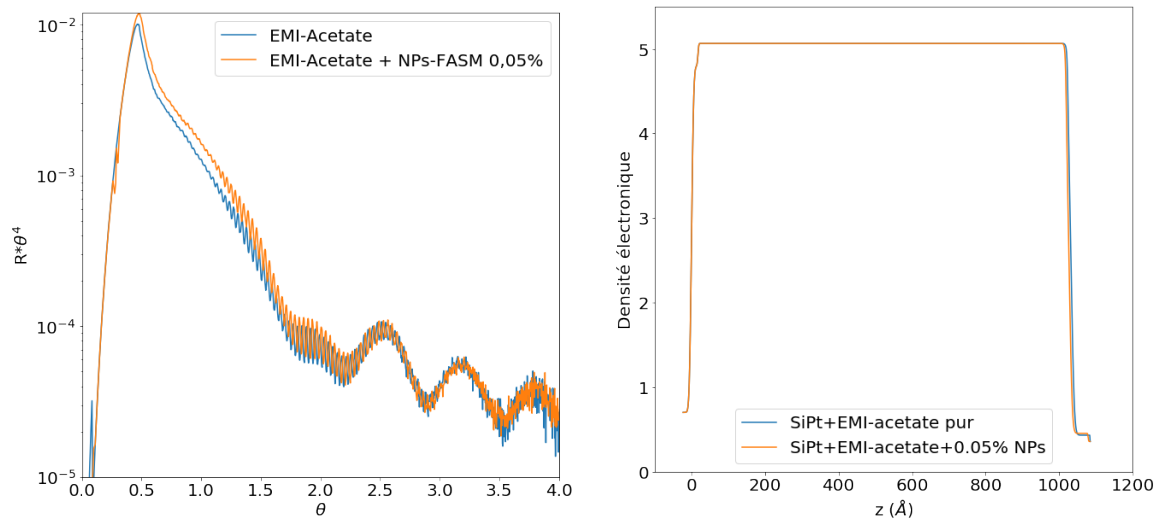


FIGURE 5.29 – EMI-Acetate et nanoparticules de maghémite coating SBMIM : comparaison pour des concentrations de 0% et 0,05% de NPs de : (a) La réflectivité (b) La densité électronique correspondante

Nous remarquons d'abord que pour un même liquide ionique et un même type de nanoparticules, nous n'observons que des différences faibles dans la réflectivité, et donc des différences non significatives au niveau des profils de densité électronique, et notamment au niveau de la surface du platine, qui nous intéresse ici. À la seule exception du liquide EMI-Acetate (figure 5.29) dont on observe bien une différence significative entre l'échantillon sans nanoparticules et celui avec 0,05% de nanoparticules de maghémite. Nous précisons pour ce cas que nous avons observé au moment de l'insertion du fluide à 0,05% des très petites bulles à la surface de l'électrode. Le dispositif a dû être démonté pour être envoyé au dégazage sous une cloche à vide. Après cette opération, nous n'observons plus les bulles mais le réalignement opéré peut expliquer les différences de réflectivité observées. C'est d'ailleurs pour ce cas qu'après ajustement des facteurs géométriques, les profils de densité électronique sont très semblables.

Nous pouvons également noter qu'entre les différentes séries de mesure, les réflectivités ont des comportements différents, en tout cas bien plus différents qu'entre les réflectivités d'une même série à tension ou concentrations de nanoparticules différentes. Par exemple, les petites oscillations sont quasiment invisibles pour la série EMI-TFSI et nanoparticules de maghémite coating PAC6 (figure 5.28). En fait, il s'agit là de différences entre les différentes électrodes qui sont changées entre chaque série de mesure. Ces changements d'électrode induisent des légères différences de rugosité, de profil de densité de surface des électrodes qui se répercutent sur la réflectivité. Ces différences ne sont donc pas dues à la présence ou non de nanoparticules à la surface.

En conclusion, ces mesures en configuration verticale ne sont pas concluantes. On n'observe pas de différences en fonction de la tension appliquée, ni en fonction de la concentration en nanoparticules. Le profil de densité électronique des électrodes (un substrat de silicium, une couche de 100nm de platine déposé, avec une couche éventuelle à l'interface Pt-Si, une rugosité à la surface du platine, un dépôt/une oxydation observé), est

très complexe et semble ne laisser que peu de degrés de liberté à l'observation éventuelle de nanoparticules à la surface.

5.9 Conclusion

Le tableau 5.8 synthétise les mesures effectuées entre 2018 et 2020, ainsi que les résultats obtenus, dont on a discuté dans ce chapitre.

La réflectivité des rayons X sur une interface platine / Eau + nanoparticules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ n'a pas permis d'observer une adsorption de nanoparticules de maghémite comme avait pu le faire T. Salez et collaborateurs avec les mesures de microbalance. En revanche, nous avons pu démontrer la formation de couche de nanoparticules dans un système liquide ionique + nanoparticules en contact avec un cristal de platine. De plus, nous avons pu évaluer la quantité de nanoparticules adsorbées : une monocouche compacte pour les nanoparticules de maghémite avec coating de citrate, une monocouche partiellement remplie qui croît avec la concentration en nanoparticules pour les nanoparticules avec coating SBMIM. Cela pourrait expliquer la diminution de la conductivité électrique observée au chapitre 4. De plus, si l'on extrapole les observations pour les fractions volumiques Φ respectives de 0, 0,05 et 0,1% de nanoparticules et que l'on fait l'hypothèse d'une croissance linéaire de l'adsorption sur une couche avec Φ , on peut s'attendre à une saturation (ou à l'obtention d'une monocouche compacte) autour de 0,2 - 0,3%. Le comportement de cette couche adsorbée en fonction de Φ pourrait expliquer le comportement du coefficient Seebeck initial en fonction de Φ observé au chapitre 4 pour le FF-SBMIM.

TABLE 5.8 – Tableau récapitulatif

Campagne de mesure	Electrode	Eau	0% / 0,2% de maghémite coating citrate	Contrôle	Conclusion
1ère - Mars 2018	Pt monocristallin (MateK)	Eau	0% / 0,2% de maghémite coating citrate	Température : côté bas 20 °C fixé; côté haut 20/30/40/50 °C	Mauvaise qualité de surface. Pas d'observation de couches de nanoparticules
		EMI-TFSI (+ rédox)	0% / 0,05% / 0,1% de maghémite coating citrate		
2ème - Juillet 2018	Pt monocristallin (ESRF)	EMI-TFSI + rédox	0% / 0,05% / 0,1% de maghémite coating SBMIM	Température haut/bas : 20/20, 50/20, 50/50, 80/50, 80/80 °C	Observation d'une monocouche de nanoparticules pour les ferrofluides à 0,05% et 0,1% de NPs d'une compacité respective de 19% et 33%
			0% / 0,05% / 0,1% de maghémite coating PAC6		
3ème - novembre 2020	100nm Pt déposé sur substrat Si (AXO)	EMI-TFSI / EMI-Acétate + rédox	0% / 0,05% / 0,1% de maghémite coating SBMIM/PAC6	Tension de -1V à 1V, Configuration verticale	Mauvaise qualité de surface
					Profil de densité électronique trop complexe (substrat + >4 couches). Pas d'observation de couches de nanoparticules en fonction de la tension, de la concentration ou du liquide ionique

Chapitre 6

Supercondensateurs à base de liquides ioniques

En plus des études expérimentales présentées dans les trois chapitres précédents, j'ai conduit des simulations numériques sur les condensateurs à base de liquides ioniques. Cette activité avait été entamée en 2014 au SPHYNX par Michel Roger et Thomas Salez [138] dans le but d'étudier les mécanismes de doubles couches ioniques aux interfaces électrodes/liquide ionique. En effet, notre groupe avait été l'un des premiers laboratoires à rapporter les importants coefficients Seebeck mesurés dans les liquides ioniques, sans la présence de couples rédox [119]. Ces résultats expérimentaux montraient les avantages de l'utilisation de liquides ioniques pour des applications de supercondensateur à charge thermique. J'ai poursuivi les simulations numériques en modifiant le code développé précédemment. Les simulations mènent à des résultats préliminaires plus cohérents avec un système physique. Ces travaux ont été effectués sous la direction de M. Roger.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de simulations de Monte-Carlo d'une cellule contenant le liquide ionique pur EMI-BF₄, entre deux électrodes de platine monocristallin. Nous nous intéressons à l'interface entre les électrodes et le liquide ionique, et souhaitons étudier les phénomènes de double couche ionique en fonction de la température et de la différence de potentiel appliqué.

Nous présentons dans un premier temps le principe de la méthode de Monte-Carlo et plus précisément l'algorithme de Metropolis-Hastings. Nous décrivons la prise en compte des interactions de courte portée par un potentiel de Lennard-Jones et les interactions coulombiennes par la méthode de Lekner-Sperb. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus pour le liquide EMI-BF₄, en fonction de la tension appliquée entre deux électrodes de platine.

6.1 Méthode de Monte-Carlo

6.1.1 Ensemble canonique

Le système que l'on considère est un ensemble de N particules dans un volume V donné, pouvant échanger librement de l'énergie avec un réservoir à la température T .

Nous souhaitons étudier le comportement de ce système à l'équilibre thermodynamique. L'ensemble statistique pour décrire ce système est l'ensemble canonique. Parmi l'ensemble Ω de tous les états possibles, la probabilité que le système se trouve dans un micro-état défini par les variables \mathbf{x} à $d\mathbf{x}$ près vaut :

$$dP(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E(\mathbf{x})}{k_B T}\right) d\mathbf{x} \quad (6.1)$$

avec $E(\mathbf{x})$ l'énergie totale du système à l'état \mathbf{x} et Z la fonction de partition :

$$Z = \int_{\Omega} \exp\left(-\frac{E(\mathbf{x})}{k_B T}\right) d\mathbf{x} \quad (6.2)$$

La probabilité de chaque état possible du système dépend donc de son énergie (un état étant d'autant plus probable qu'il est de faible énergie). En associant à chaque micro-état accessible du système sa probabilité, on construit une distribution de probabilité $P(x)$ que l'on appelle distribution canonique. La variable \mathbf{x} possède au moins $3N$ dimensions correspondant à la position x, y, z de chacune des particules du système. Le système est le liquide ionique EMI-BF₄ entre deux couches de platine comme présenté à la figure 6.1 et sera décrit plus précisément à la partie 6.2.2. Il est simulé par un algorithme probabiliste utilisant la méthode de Monte-Carlo.

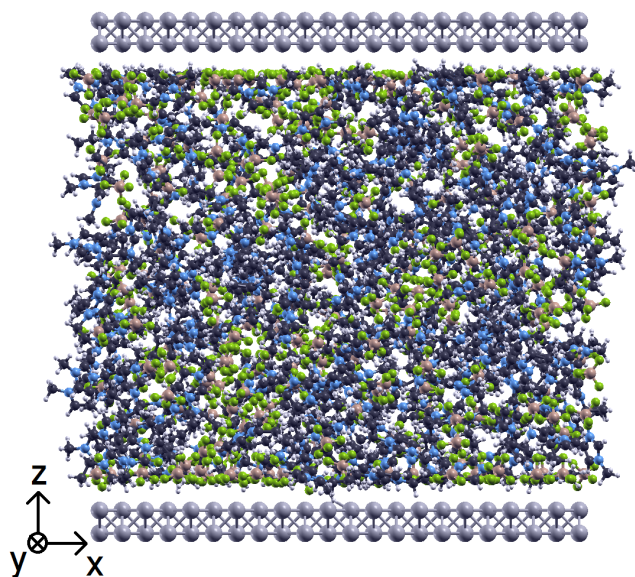


FIGURE 6.1 – Etat aléatoire du système simulé

6.1.2 Chaîne de Markov

La méthode utilisée est plus précisément la méthode de Monte-Carlo par chaînes de Markov (ou méthode MCMC, Markov chain Monte-Carlo). On veut générer aléatoirement des états $X_1 \dots X_n$ sur l'ensemble canonique de telle sorte que la distribution de probabilité des états X_i converge vers la distribution canonique. La méthode MCMC consiste à explorer cet ensemble par des marches aléatoires. L'état X_1 est un état aléatoire. L'état

X_{n+1} est une variable aléatoire qui dépend uniquement de l'état X_n . En cela la suite des états X_i constitue une chaîne de Markov. Dans cette simulation, la probabilité de passer d'un état X_n à X_{n+1} est appelée probabilité de transition p et ne dépend pas de n (voir partie 6.3.2). On note la probabilité conditionnelle de passer d'un état X à un état Y $p(X \rightarrow Y)$. Dans certaines conditions [156], la loi de probabilité d'être dans l'état X_n converge vers une loi invariante unique dite probabilité stationnaire, quel que soit l'état initial X_1 . Pour certaines lois de transition $p(X \rightarrow Y)$ bien choisies, on peut s'assurer que la distribution des états X_n converge vers la distribution canonique.

6.1.3 Principe de microréversibilité

Si $f(X)$ est la densité de probabilité d'être dans l'état X et que la probabilité de transition p satisfait le principe de microréversibilité :

$$f(X) \cdot p(X \rightarrow Y) = f(Y) \cdot p(Y \rightarrow X) \quad (6.3)$$

alors p est dite réversible par rapport à f et la chaîne de Markov décrite 6.1.2 converge vers la densité de probabilité f . Pour que la simulation par la méthode MCMC reproduise le système physique (c'est à dire que la distribution des X_n converge vers la distribution canonique), il faut prendre pour f :

$$f(X) = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(\frac{-E(X)}{k_B T}\right) \quad (6.4)$$

et trouver p tel que la condition de microréversibilité soit satisfaite.

6.1.4 Algorithme de Metropolis Hastings

L'algorithme de Metropolis Hastings est basé sur la méthode de Monte-Carlo par chaînes de Markov. En partant d'un système à l'état X et d'une énergie associée à cet état $E(X)$, l'algorithme choisit un candidat pour le prochain état qui ne dépend que de X . On choisit aléatoirement un état Y en modifiant le système, par exemple en déplaçant une molécule ou en la tournant. La densité de probabilité de ce choix est symétrique, c'est à dire que la probabilité de choisir l'état Y à partir de l'état X (notée $c(X, Y)$) est égal à celle de choisir l'état X à partir de l'état Y : $c(Y, X) = c(X, Y)$. Nous verrons à la partie 6.3.2 comment ce choix est réalisé. On calcule ensuite l'énergie $E(Y)$ de cette nouvelle configuration possible, qui est ensuite acceptée ou rejetée. On distingue alors deux cas selon l'énergie de cette nouvelle configuration :

1. Si $E(Y) < E(X)$, la nouvelle configuration Y est acceptée dans tous les cas
2. Si $E(Y) > E(X)$, la nouvelle configuration Y est acceptée avec une probabilité α :

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E(Y) - E(X)}{k_B T}\right) \quad (6.5)$$

si elle est rejetée et on reste à l'état X .

La probabilité de passer d'un état X à un état Y est donc le produit de la probabilité de choisir l'état Y à partir de l'état X multiplié par α .

Cet algorithme d'acceptation/rejet suit effectivement le principe de microréversibilité. En effet, en supposant sans perte de généralité, quitte à inverser X et Y , que $E(X) < E(Y)$, d'une part :

$$f(Y) \cdot p(Y \rightarrow X) = f(Y)c(X, Y) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E(Y)}{k_B T}\right) c(X, Y) \quad (6.6)$$

et d'autre part

$$f(X) \cdot p(X \rightarrow Y) = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{E(X)}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E(Y) - E(X)}{k_B T}\right) c(Y, X) \quad (6.7)$$

$$f(X) \cdot p(X \rightarrow Y) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E(Y)}{k_B T}\right) c(X, Y) \quad (6.8)$$

On a bien avec cette probabilité de transition $f(Y) \cdot p(Y \rightarrow X) = f(X) \cdot p(X \rightarrow Y)$.

L'algorithme de Metropolis Hastings tend donc à "visiter" les régions de l'ensemble des états où la densité de probabilité est la plus élevée (c'est à dire où l'énergie est la plus faible). Cependant, avec une certaine probabilité dépendant de l'énergie, il visite également des états de plus grande énergie et de densité de probabilité plus faible. A l'équilibre thermodynamique, la distribution des énergies des états rencontrés suit asymptotiquement (après un grand nombre de pas) la distribution canonique.

6.2 Simulations

6.2.1 Principe

Les simulations de Monte-Carlo présentées dans ce chapitre ont été réalisées avec un code développé en C. La majorité du code a été écrite par T. Salez [138] dans le cadre de ses travaux de thèse effectués entre 2014 et 2017. A partir de ces résultats et observations, des améliorations et corrections précisées dans ce chapitre ont été effectuées pour poursuivre ses travaux et mieux simuler l'interface platine / liquide ionique. Cela permettrait à terme d'estimer la capacité différentielle de ce système en tant que supercondensateur, en fonction d'un certain nombre de paramètres physiques tel que :

1. La différence de potentiel entre les électrodes
2. Le liquide ionique
3. La concentration en liquide ionique dilué dans un solvant.
4. La température de la cellule

Les simulations ont été effectuées sur trois machines de calcul différentes : deux machines locales du SPHYNX (32 coeurs et 64 coeurs), et le cluster du SPEC *ketoupa* de 640 coeurs.

Différence de potentiel entre les deux électrodes

Il existe plusieurs stratégies algorithmiques pour simuler l'application d'une différence de potentiel entre deux plans.

La méthode des charges images (ou charges miroir) est une méthode classique qui consiste à construire une distribution de charges images fictives de telle sorte à imposer le potentiel électrique sur une surface. Dans le cas d'une surface conductrice plane en $z = 0$, on peut ajouter fictivement toutes les charges du demi espace $z > 0$ opposées et symétriques par rapport au plan. Dans ce cas, les lignes de champ sont toutes orthogonales au plan $z = 0$ et ce plan est donc équipotentiel. La méthode devient plus complexe et plus coûteuse en temps de calcul pour deux plans conducteurs comme c'est notre cas. La multiplication du nombre de charges complique à la fois l'optimisation de la position des charges miroirs et le calcul des interactions électrostatiques.

Une seconde méthode consiste à imposer à chacune des deux surfaces **une densité de charge constante** $\pm\sigma$. Cette méthode permet directement d'appliquer un champ électrique constant à la cellule simulée. Cependant, dans ce cas, si l'on impose la charge surfacique, on ne peut pas facilement remonter au potentiel électrique correspondant, et cela complique alors le calcul de la capacité.

Expérimentalement, c'est davantage le champ électrique appliqué aux électrodes qui est le paramètre de contrôle plutôt que la densité de charges électriques. K. Kiyohara propose en 2007 **l'ensemble de potentiel constant**, une méthode adaptée aux simulations de Monte-Carlo d'électrolytes et d'électrodes [83],[84]. Cet ensemble est formulé comme une extension de l'ensemble canonique en introduisant la tension entre les deux électrodes comme un champ électrique externe. Dans cet ensemble statistique, la densité de charges induites fluctue, des charges peuvent être transférées d'une électrode à l'autre. La densité de charges à l'équilibre est calculée en faisant une moyenne sur cet ensemble. C'est cette méthode qui est ici employée.

Le liquide ionique

La simulation étant atomistique, le modèle de liquide est constitué de différentes molécules contraintes par leur géométrie que l'on décrira partie 6.2.2. Dans un premier temps, les molécules simulées sont des cations EMI^+ et anions BF_4^- . Bien que cela n'a pas été effectué dans le cadre de ses travaux de thèse, il est tout à fait possible de simuler d'autres liquides ioniques, en changeant l'anion, le cation, ou les deux. Il faut pour cela modifier la géométrie des molécules, mais le reste du code (le déroulement de la simulation, les pas de Monte-Carlo, le calcul de l'énergie d'une configuration) resterait identique.

Concentration en liquide ionique

les travaux de T. Salez ont comparé des résultats de liquide ionique pur avec des résultats de liquide ionique dissous dans l'acétonitrile à 4mol/L. Ces résultats en concentration plus faible en liquide ionique consistait à considérer le solvant (l'acétonitrile) comme un milieu continu caractérisé par sa permittivité relative ϵ_r . Cette hypothèse permettait de ne pas prendre en compte les interactions entre le liquide ionique et le solvant, mais d'uniquement modifier les interactions électrostatiques entre les particules en remplaçant seulement la constante diélectrique ϵ_0 par $\epsilon_0\epsilon_r$. Cette simplification présente un problème : les interactions électrostatiques entre particules au sein de ce liquide dilué sont-elles correctement modélisées en changeant uniquement la constante diélectrique du milieu ? Si

le liquide ionique (cations ou anions) vient former des couches à cette interface, alors le solvant ne joue pas exactement le rôle de milieu continu. L'approximation $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_0 \epsilon_r$ n'a pas de sens physique¹. Nous avons alors étudié le liquide ionique pur, dont on peut simuler correctement les interactions coulombiennes.

Température de la cellule

Par construction (accepter ou refuser une configuration par l'algorithme de Metropolis-Harting), il est difficile d'appliquer un gradient de température dans des simulations de Monte-Carlo. Elles sont particulièrement adaptées pour des systèmes à l'équilibre thermodynamique. La cellule simulée est donc isotherme, mais on peut faire varier sa température. La température intervient dans l'énergie thermique $k_B T$ et n'affecte pas les interactions entre atomes. En revanche, les acceptations/refus des configurations le sont dans l'algorithme de Metropolis-Hastings. Ce système simulé est adapté de celui étudié expérimentalement hors-équilibre, en remplaçant l'application de ΔT par l'application d'une tension.²

En résumé, les résultats présentés ci-après se concentrent sur une cellule thermoélectrique avec le liquide ionique EMI-BF₄ pur, deux couches de platine monocristallin (électrodes), étudiée en fonction du potentiel des électrodes.

6.2.2 Caractéristiques géométriques

Cellule simulée

La cellule simulée est un parallélépipède d'une largeur de 43,159Å (dimensions x et y) et d'une hauteur de 44,020Å, figure 6.1. Pour s'affranchir des effets de bord dans les directions x et y , contraintes par la taille finie de la cellule, on impose des conditions aux limites périodiques. La largeur de la cellule a été déterminée pour être un multiple entier de la largeur de maille du platine cristallin a_{pt} (11 mailles). La hauteur a ensuite été déterminée pour que le volume corresponde à un nombre entier de couples EMI-BF₄ pour sa densité à l'état pur. Le volume total de la cellule est de $82 \cdot 10^3 \text{Å}^3$ au total et de $74,7 \cdot 10^3 \text{Å}^3$ de liquide ionique. Le liquide ionique est constitué de 294 paires de cations EMI et d'anions BF₄⁻ dont on décrira la géométrie plus loin.

Électrodes

Sur la partie supérieure et inférieure de la cellule, on positionne deux couches de platine cristallin (plan (100) du cristal cubique face centrée). Les 2 couches de platine sont séparées d'une distance de 1,962Å correspondant au demi-paramètre de maille $a_{pt}/2$

1. Bien que les simulations avec plusieurs concentrations en liquide ionique mélangé à l'acétonitrile ont été poursuivies en 2019, nous ne présentons pas les résultats, qui, sans avoir pu correctement modéliser les interactions coulombiennes, n'ont pas véritablement d'interprétation physique possible. Cependant, de la même manière que pour les anions et cations, il est possible de modifier le code en ajoutant des molécules neutres, que l'on caractériseraient exactement de la même façon que les anions et les cations, par leur géométrie et leurs interactions, sans changer le déroulement de la simulation.

2. En perspective pour de prochains travaux, l'algorithme pourra être modifié pour appliquer la méthode de Monte-Carlo à un système hors-équilibre avec application d'un gradient de température [75]

du platine [129]. Les 4 couches de platine sont donc placées à une hauteur de 0 et 1,962Å pour l'électrode du bas et 42,058Å et 44,02Å pour l'électrode du haut. Le nombre total d'atomes de platines est de 22×22 par électrodes soit 968 atomes au total.

Anions BF_4^-

L'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) est composé d'un atome central de bore et de 4 atomes de fluor. Il est supposé indéformable et de géométrie moléculaire tétraédrique (figure 6.2) Les liaisons entre les atomes de fluor et l'atome de bore central sont supposées de longueur fixe (fixée à 1,389Å [129]) et les angles valent par géométrie $\widehat{\text{FBF}} \approx 109,47^\circ$. Cet anion est choisi par rapport au TFSI^- pour sa géométrie plus simple à simuler dans un premier temps.

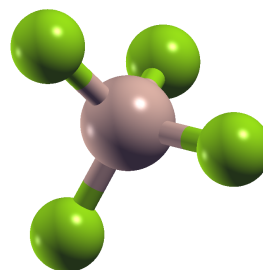
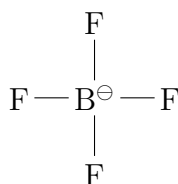


FIGURE 6.2 – L'anion BF_4^-

Cation EMI^+

Les liaisons entre atomes au sein des cations 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMI^+) sont également supposées de longueur fixe. Cet anion est présenté figure 6.3. Les atomes sont numérotés en indice pour faciliter la discussion sur sa géométrie. Même si elles sont fixes, la longueur des liaisons n'est pas la même selon les atomes. Les paramètres géométriques retenus pour cette simulation sont ceux issus du champ de force AMBER³, et utilisés pour des simulations de dynamique moléculaire de liquides ioniques par Wu et al. [80]. Les tailles des liaisons vont de 107,0pm pour les liaisons $\text{C}_3\text{-H}_{31}$, $\text{C}_4\text{-H}_{41}$ et $\text{C}_5\text{-H}_{51}$ du cycle pentagonal à 152,6pm pour la liaison $\text{C}_3\text{-C}_4$ du cycle pentagonal. Les angles entre atomes ne sont en revanche pas tous fixés, contrairement au BF_4^- rigide. Dans ce modèle, les ions EMI^+ possèdent trois degrés de liberté géométrique interne : les carbones tétraédriques C_1 , C_2 et C_6 peuvent effectuer des rotations, respectivement autour des liaisons $\text{C}_1\text{-C}_2$, $\text{C}_2\text{-N}_1$ et $\text{N}_2\text{-C}_6$.

3. <https://ambermd.org/AmberModels.php>

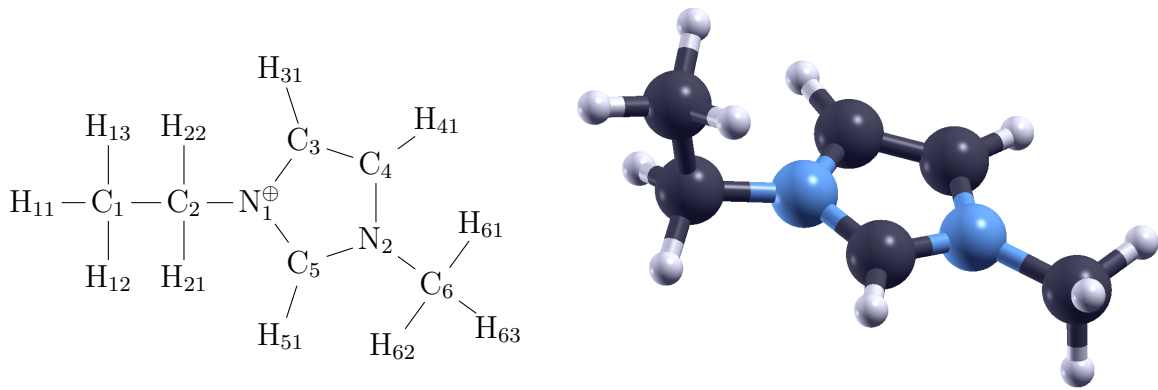


FIGURE 6.3 – Le cation 1-Ethyl-3-méthylimidazolium (EMI)

6.2.3 Modélisation des interactions

On traite séparément les interactions de courte portée des interactions coulombiennes.

Interactions de courte portée

Les interactions de courte portée sont modélisées par un potentiel de Lennard-Jones. Il s'agit d'une énergie potentielle qui décrit l'interaction entre deux atomes d'un gaz rare. Ce potentiel est aussi utilisé pour l'interaction entre deux molécules. Le potentiel de Lennard-Jones E_{LJ} entre deux atomes dont les centres sont séparés d'une distance r s'écrit de façon générale sous la forme suivante :

$$E_{LJ}(r) = 4E_0 \cdot \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right) \quad (6.9)$$

Le terme à la puissance 12, répulsif, est dominant aux très faibles distances. L'exposant 12 est empirique et modélise l'exclusion de Pauli entre les électrons. Il empêche l'interpénétration des nuages électroniques des deux atomes. Le terme à la puissance 6, attractif, est dominant à longue distance. Il représente le potentiel associé à l'interaction de Van der Waals. Le paramètre r_0 correspond à la distance inter-particules pour lequel le potentiel E_{LJ} est nul. E_0 est la profondeur du "puits de potentiel". En effet, le potentiel de Lennard-Jones atteint son minimum $-E_0$ pour $r = 2^{1/6} \approx 1,22r_0$.

Les paramètres E_0 et r_0 sont caractéristiques de chaque atome. Pour une interaction hétérogène entre deux atomes différents i et j (comme c'est le cas dans notre simulation qui met en jeu des atomes de B, F, H, N, C et Pt), on utilise les lois empiriques appelées respectivement règles de Lorentz ([7], équation 6.10) et de Berthelot ([9], équation 6.11) :

$$r_{0,ij} = \frac{r_{0,ii} + r_{0,jj}}{2} \quad (6.10)$$

$$E_{0,ij} = \sqrt{E_{0,ii} \cdot E_{0,jj}} \quad (6.11)$$

Ion	Atome	r_0 (pm)	E_0 (meV)	Nombre de charge
BF_4^-	B	358,1	4,120	1,1504
	F	311,8	2,645	-0,5376
EMI^+	N_1	325,0	7,372	0,0095
	N_2	325,0	7,372	0,0618
	C_1	340,0	4,744	-0,0531
	C_2	340,0	4,744	0,0234
	C_3	340,0	3,729	-0,2094
	C_4	340,0	3,729	-0,1353
	C_5	340,0	3,729	0,0213
	C_6	340,0	4,744	-0,0808
	$\text{H}_{11}/\text{H}_{12}/\text{H}_{13}$	265,0	0,681	0,0487
	$\text{H}_{21}/\text{H}_{22}$	247,1	0,681	0,0906
	H_{31}	251,1	0,651	0,2616
	H_{41}	251,1	0,651	0,2320
	H_{51}	265,0	0,611	0,2189
	$\text{H}_{61}/\text{H}_{62}/\text{H}_{63}$	247,1	0,681	0,1076
	Pt	253,5	338,2	Variable

TABLE 6.1 – Paramètres du potentiel de Lennard-Jones associés à chaque atome et nombre de charge électrique. Reproduit de [138]. Les paramètres sont ceux de [78] pour le liquide ionique et [88] pour le platine.

Le potentiel de Lennard-Jones décroît très rapidement avec la distance r aux puissances 6 et 12. Dépassé une certaine distance, les interactions deviennent négligeables bien que coûteuses en temps de calcul. La cellule a été divisée en 125 sous-volumes, en divisant par 5 les 3 dimensions x , y et z . Au cours de la simulation, pour un atome donné, les interactions de Lennard-Jones ne sont calculées que sur les 27 sous-volumes adjacents à l'atome et non sur la cellule entière. Cela permet de diviser par 5 le temps de calcul sans perdre en précision : l'erreur est au maximum de l'ordre de 10^{-4} après 10^5 pas [138].

Interactions coulombiennes

La loi de Coulomb, qui exprime l'interaction électrique entre deux particules chargées, est associée à une énergie potentielle E_C . Pour deux particules i et j de charges électriques

q_i et q_j et séparées d'une distance r_{ij} , l'énergie potentielle d'interaction coulombienne vaut :

$$E_C = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (6.12)$$

L'énergie coulombienne totale de la cellule consiste à sommer sur l'ensemble des paires de particules leur énergie d'interaction. Or, pour s'affranchir des effets de bord, nous avons posé des conditions aux limites périodiques. Il s'agit alors d'une sommation infinie sur l'ensemble des paires des particules de la cellule simulée ainsi que de ses répétitions en x et y . Une telle sommation converge très lentement. Une troncature au rang n dans les répétitions périodiques donne une erreur de l'ordre de $1/n$. Il n'existe pas d'expression analytique de cette somme en dimension 2. Le temps de calcul pour des centaines d'atomes de l'interaction coulombienne sous cette forme serait beaucoup trop important.

Nous utilisons la méthode de Lekner-Sperb, qui permet d'obtenir une convergence beaucoup plus rapide. Pour une cellule neutre cubique de taille L et 2D-périodique, Lekner a montré que l'énergie d'interaction coulombienne entre deux ions i et j distincts de la cellule séparés d'un vecteur $\vec{r}_{ij} = x \cdot \vec{u}_x + y \cdot \vec{u}_y + z \cdot \vec{u}_z$ peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_C = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 L} \nu_L \left(\left| \frac{x}{L} \right|, \left| \frac{y}{L} \right|, \left| \frac{z}{L} \right| \right) \quad (6.13)$$

avec $|a|$ la partie entière de a . La fonction ν_L introduite par Lekner est définie sur $[0, 1]^3 \setminus \{0, 0, 0\}$. L'expression de cette fonction par Lekner [57] puis Sperb [68],[70] est précisée en annexe A.3.

Avant de lancer les simulations, on génère une table qui calcule au préalable les valeurs de $\nu_L(\alpha, \beta, \gamma)$ sur $200 \times 200 \times 200$ valeurs du triplet pour des valeurs de α, β, γ allant de 0 à 0,995 par pas de 0,005. Par rapport aux simulations de T. Salez [138] effectuées en 2017, le calcul de ν_L pour un triplet quelconque (α, β, γ) a été corrigé. On effectue une interpolation trilineaire des valeurs tabulées :

On note d'abord $\alpha_T = \lfloor \alpha \cdot 200 \rfloor / 200$, $\beta_T = \lfloor \beta \cdot 200 \rfloor / 200$ et $\gamma_T = \lfloor \gamma \cdot 200 \rfloor / 200$ pour pouvoir se ramener au triplets tabulés. On effectue ensuite une interpolation trilineaire (représentée schématiquement figure 6.4) à partir des 8 valeurs tabulées de ν_L autour de (α, β, γ) : $\nu_{000} = \nu_L(\alpha_T, \beta_T, \gamma_T)$, $\nu_{100} = \nu_L(\alpha_T + \frac{1}{200}, \beta_T, \gamma_T)$, $\nu_{010} = \nu_L(\alpha_T, \beta_T + \frac{1}{200}, \gamma_T)$, ..., $\nu_{111} = \nu_L(\alpha_T + \frac{1}{200}, \beta_T + \frac{1}{200}, \gamma_T + \frac{1}{200})$ Première interpolation en x

$$\begin{cases} \nu_{00} = (1 - 200(\alpha - \alpha_T)) \cdot \nu_{000} + 200(\alpha - \alpha_T) \cdot \nu_{100} \\ \nu_{01} = (1 - 200(\alpha - \alpha_T)) \cdot \nu_{001} + 200(\alpha - \alpha_T) \cdot \nu_{101} \\ \nu_{10} = (1 - 200(\alpha - \alpha_T)) \cdot \nu_{010} + 200(\alpha - \alpha_T) \cdot \nu_{110} \\ \nu_{11} = (1 - 200(\alpha - \alpha_T)) \cdot \nu_{011} + 200(\alpha - \alpha_T) \cdot \nu_{111} \end{cases} \quad (6.14)$$

Puis interpolation en y

$$\begin{cases} \nu_0 = (1 - 200(\beta - \beta_T)) \cdot \nu_{00} + 200(\beta - \beta_T) \cdot (\nu_L)_{10} \\ \nu_0 = (1 - 200(\beta - \beta_T)) \cdot \nu_{01} + 200(\beta - \beta_T) \cdot (\nu_L)_{11} \end{cases} \quad (6.15)$$

Puis interpolation finale en z

$$\nu_L(\alpha, \beta, \gamma) \approx (1 - 200(\gamma - \gamma_T)) \cdot \nu_0 + 200(\gamma - \gamma_T) \cdot \nu_1 \quad (6.16)$$

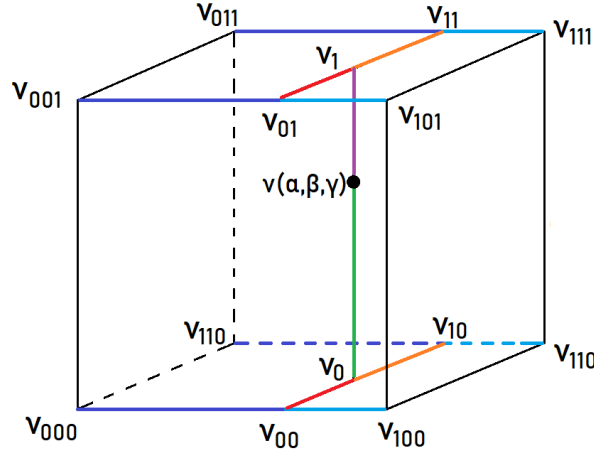


FIGURE 6.4 – Interpolation trilinéaire pour tout triplet (α, β, γ) par rapport au $200 \times 200 \times 200$ valeurs tabulées de la fonction de Lekner ν_L

Énergie propre des atomes de platine

Dans le modèle des électrodes de potentiel constant, la charge des atomes de platine peut varier. Dans les résultats précédents, la charge était supposée ponctuelle au niveau des atomes de platine. Cette approximation induisait des artefacts. L'approximation des charges ponctuelles ne prenait pas en compte l'auto-énergie des platines, c'est à dire l'interaction coulombienne d'une charge distribuée avec elle-même. Il devenait alors favorable énergétiquement d'alterner sur les atomes de platine d'une même couche des charges positives $+q$ et négatives $-q$. Sans changer la charge électrique totale, cela diminuait l'énergie d'interaction coulombienne.

Une amélioration du calcul de l'énergie est effectuée en considérant non plus des charges ponctuelles, mais des charges de distribution gaussienne autour du noyau central. Cette modification ne change pas le calcul des interactions coulombiennes entre deux atomes différents, à condition que les atomes soient suffisamment espacés les uns des autres par rapport à la largeur des distributions gaussiennes. Dans ce modèle, il faut par contre ajouter une contribution qui est celle de l'interaction de la distribution de charge avec elle-même. On appelle cette contribution auto-énergie ou *self-energy* des atomes de platine. Cette interaction dépend de la largeur de la distribution gaussienne a_{pt}/l , autour des noyaux centraux. Nous avons rajouté cette contribution d'après [64],[96], [125] :

$$E_{\text{auto}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{lq^2}{\sqrt{2\pi}a_{pt}} \quad (6.17)$$

Pour plusieurs géométries de surface d'électrodes, J. Siepmann et M. Sprik [64] conduisent des calculs numériques pour évaluer la charge induite sur l'électrode par une charge ponctuelle et l'énergie d'interaction électrostatique en fonction du paramètre l . Le meilleur

accord avec le modèle continu de charges image est obtenu pour $l = 10$. Cette valeur a été reprise pour des simulations de Monte-Carlo par S. Punnathanam [113] et également retenue pour nos simulations.

6.3 Déroulement des simulations

6.3.1 État initial

Les simulations sont initialisées en définissant la température de la cellule et les potentiels des deux électrodes. Les 294 couples de cations/anions sont générés aléatoirement dans la cellule. Les atomes de platine sont tous de charge neutre. Il est très probable qu'à cet état initial deux atomes de liquide se retrouvent très proches l'un de l'autre. Les interactions de Van der Waals font dans ce cas exploser l'énergie de cet état initial, qui peut atteindre le kJ.

6.3.2 Passage d'un état du système à un autre : probabilité de transition

Nous avons vu à la partie 6.1.4 que l'algorithme de Metropolis-Hastings repose sur le choix aléatoire de l'état X_{n+1} à partir de l'état X_n et de l'acceptation/rejet de ce nouvel état en fonction de son énergie. Le passage d'un état à un autre est appelé un *pas de Monte-Carlo*. Le choix de l'état suivant est constitué d'un mouvement élémentaire effectué sur une molécule EMI, BF_4 ou atome de Pt pris au hasard avec les probabilités présentée à l'arbre de probabilité figure 6.5.

Quand le mouvement élémentaire est une translation, la direction est choisie de manière aléatoire uniformément sur la sphère unité. La distance de translation est elle-aussi choisie aléatoirement sur un intervalle $[0; l_{max}]$. De même, les rotations globales s'effectuent autour d'un axe pris aléatoirement uniformément sur l'ensemble des directions ainsi que d'un angle pris aléatoirement sur un intervalle $[-\theta_{max}; \theta_{max}]$. Enfin, la charge transférée est prise aléatoirement dans un intervalle $[-q_{max}; q_{max}]$. Les trois paramètres l_{max} , θ_{max} et q_{max} représentent les amplitudes caractéristiques des mouvements élémentaires pour passer d'un état à un autre.

Ces trois paramètres sont ajustés au fur et à mesure de la simulation pour accélérer la convergence vers l'état stationnaire. Si ces paramètres sont trop élevés, alors les pas de Monte-Carlo sont des grands mouvements, et la probabilité qu'un mouvement d'une grande amplitude réduise l'énergie du système est très faible, et la convergence est alors très lente (les états ne sont que très rarement acceptés par l'algorithme de Metropolis-Hastings). Au contraire, si ces paramètres sont trop faibles, les mouvements sont de petite amplitude et les états ne sont que très peu modifiés. Certes, ils sont souvent acceptés car un petit mouvement entraîne une variation faible de l'énergie. Cependant, l'état du système évolue trop lentement. D'un point de vue stratégique, pour accélérer la convergence, il est alors judicieux de commencer la simulation avec des paramètres élevés, pour autoriser des grands mouvements, pour que l'état du système passe rapidement à un état de beaucoup

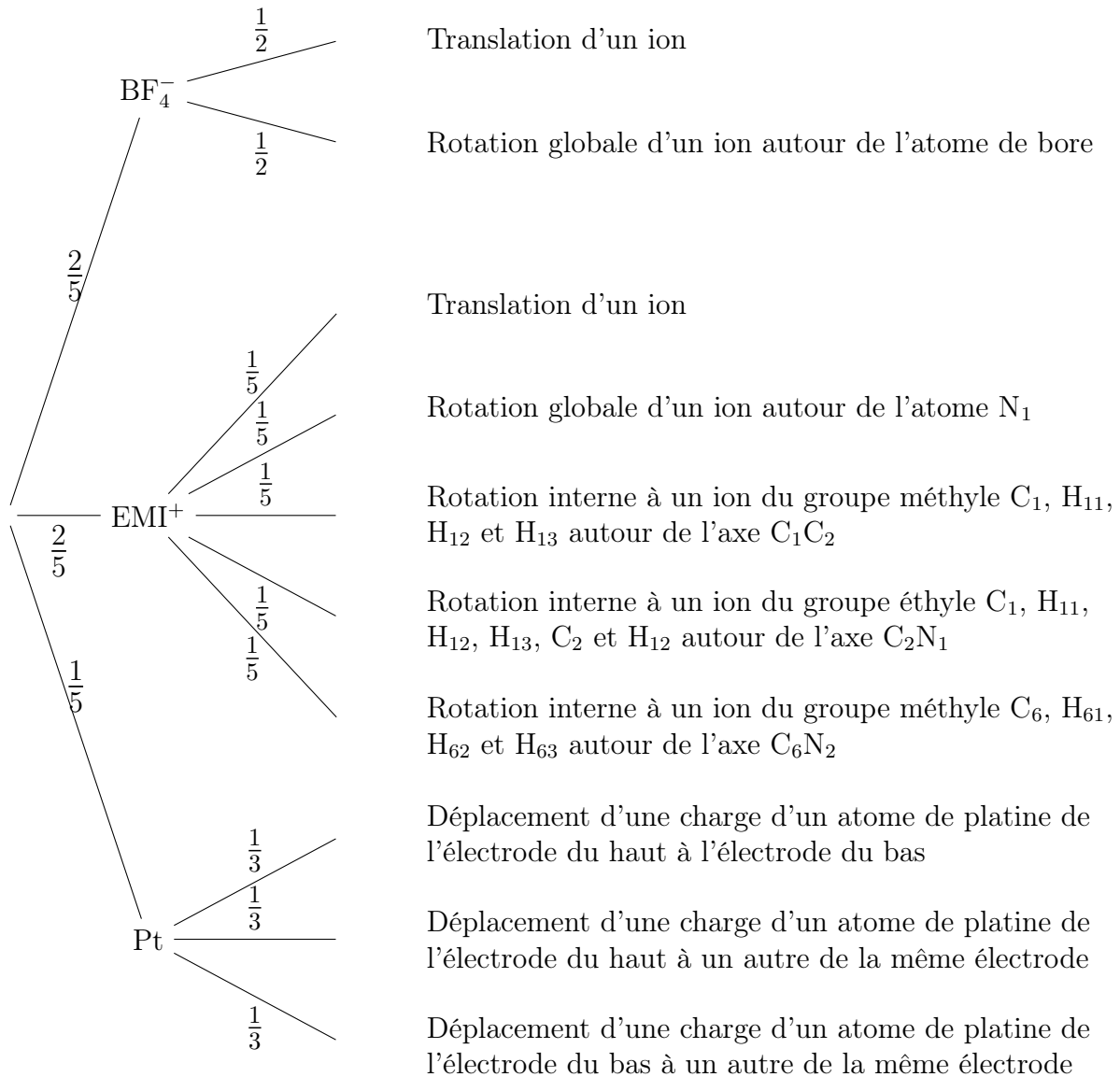


FIGURE 6.5 – Arbre de probabilité de passage d'un état à un autre

plus faible énergie. Plus on s'approche de l'état stationnaire (correspondant aux micro-états les plus probables, de plus faible énergie), plus il est judicieux de diminuer ces paramètres pour réduire l'ampleur des mouvements élémentaires d'un état à un autre. En pratique, ces paramètres sont ajustés pour toujours avoir un taux d'acceptation compris entre 30% et 70% pour chacun des mouvements élémentaires. Si le taux d'acceptation est trop faible, on divise par 2 l'ampleur des mouvements. S'il est trop important, on le multiplie par 1,5. Les taux d'acceptation sont calculés tous les 10^5 pas de Monte-Carlo, en même temps que sont ajustés les paramètres l_{max} , θ_{max} et q_{max} .

6.3.3 Etat d'équilibre

L'état d'équilibre est atteint à partir d'un certain nombre de pas de Monte-Carlo. On estime cet état est atteint à partir d'un nombre de pas de Monte-Carlo de l'ordre de

10^8 . Après un état transitoire, au delà de 10^8 pas de Monte-Carlo, l'énergie des états du système oscille autour de sa valeur moyenne.

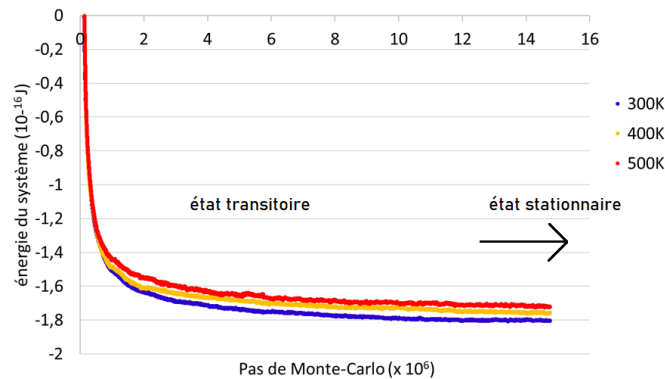


FIGURE 6.6 – Énergie du système en fonction du nombre de pas de Monte-Carlo en fonction de la température. L'énergie est définie à une constante près. Ne sont pris en compte que les interactions ions/ions et platine ions ainsi que auto-énergie coulombienne des atomes de platine.

Dans l'état transitoire, on peut observer la décroissance progressive de l'énergie du système. L'énergie en fonction du nombre de pas de Monte-Carlo est décroissante et convexe. On peut observer sur cette courbe une décroissance de l'énergie très rapide puis une décroissance plus faible dues aux variations de l'ampleur des pas de Monte-Carlo.

Dans l'ensemble canonique, l'énergie moyenne du système s'identifie à son énergie interne U . Nous pouvons observer qu'à l'état stationnaire, l'énergie interne est bien croissante avec la température. D'un point de vue algorithmique, de façon équivalente, cela se comprend par le fait qu'à une température plus élevée, l'algorithme de Metropolis-Hastings a tendance à explorer les états de plus haute énergie, puisque le taux d'acceptation α des états de plus haute énergie est croissant avec la température (équation 6.5).

6.3.4 Parallélisation et temps de calcul

Le facteur limitant de la vitesse de l'algorithme est le calcul des interactions entre tous les couples d'atomes. Pour accélérer ces calculs, nous utilisons deux interfaces de programmation de calcul parallèle.

OpenMP OpenMP est une interface permettant une parallélisation à mémoire partagée. Les calculs des interactions entre les couples d'atomes sont divisés entre n processeurs. Ces n processeurs se partagent une mémoire commune, et cette architecture des processeurs est adaptée pour multiplier la vitesse des simulations pour une même température.

MPI Message Passing Interface est utilisée pour les programmes parallèles à mémoire distribuée. MPI permet de séparer les processeurs en groupes, qui possèdent chacun leur propre mémoire. Cette architecture est adaptée pour lancer les simulations de plusieurs systèmes en parallèle, par exemple plusieurs états évoluant à des températures différentes.

La plupart des simulations ont été lancées avec en parallèle 3 températures différentes grâce à MPI (dans la majorité des cas 300K, 450K et 600K), chacun des systèmes fonctionnant sur 8 processeurs en parallèles grâce à OpenMP. Le temps caractéristique pour un processeur pour ces simulations est de 400 000 pas de Monte-Carlo par processeur et par jour. Avec un partage sur 8 processeurs, cela correspond à environ $3 \cdot 10^6$ pas de Monte-Carlo par jour pour une même température.

6.4 Résultats et discussion

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus à partir de mai 2021, avec la dernière version du programme. Effectués sur des machines de calcul du laboratoire et clusters de calculs partagés, nous nous sommes concentrés sur quelques conditions spécifiques du système, et notamment les configurations déjà étudiées dans la version antérieure du code de simulation [138]⁴.

6.4.1 Distribution des ions dans la cellule

La figure 6.7 présente en vue de face un état typique obtenu après $1.5 \cdot 10^7$ pas de Monte-Carlo. Ces représentations visuelles sont effectuées avec l'outil xCrysDen⁵, un programme de visualisation de structures moléculaires et cristallines.

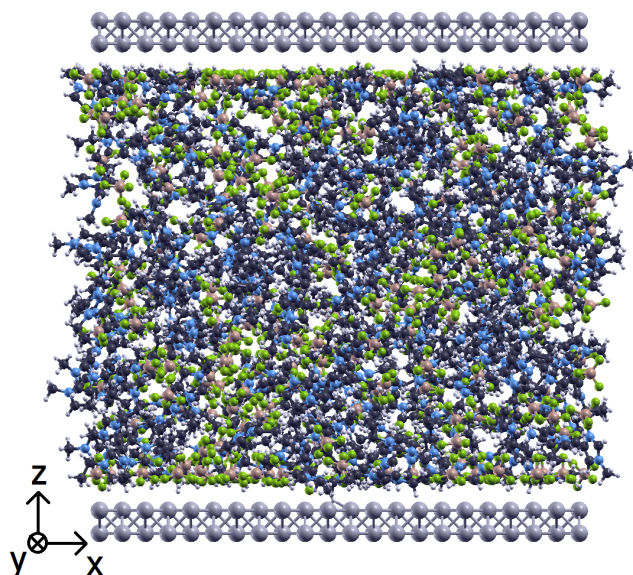


FIGURE 6.7 – Distribution des molécules après $1,5 \cdot 10^7$ pas de Monte-Carlo (tension appliquée nulle et température $T = 300K$)

Les conditions aux limites dans les directions x et y étant périodiques, nous ne nous intéressons uniquement aux distributions verticales de la densité en ions et en charges

4. Pour des raisons de calendrier, il n'a pas été possible d'effectuer les simulations sur des grands calculateurs.

5. <http://www.xcrysden.org/>

électriques, dans la direction z orthogonale aux électrodes.

Il est difficile de distinguer sur ce genre de représentation visuelle les distributions. Quatre autres types de représentations permettent de les visualiser. Nous découpons la cellule en tranches horizontales d'une épaisseur Δz et intégrons la grandeur que l'on souhaite examiner en sommant sur l'ensemble des ions, atomes ou charges présentes dans chaque couche.

Une représentation ionique Un atome caractéristique de chaque ion est choisi (le bore pour le BF_4^- et l'azote N_1 pour l' EMI^+). Chaque ion contribue une fois à la couche d'épaisseur Δz dans laquelle son atome caractéristique se situe. Cette représentation permet de situer les éventuelles couches de cations et d'anions à la surface des électrodes

Une représentation atomique Il s'agit de la même représentation mais chaque atome de chaque ion contribue à la couche dans laquelle il se situe. Cette représentation est préférable pour observer de façon plus précise les ordres atomiques au sein du liquide et à l'interface avec l'électrode.

Une représentation des charges Chaque atome contribue proportionnellement à la charge qui lui est associée tel que présenté au tableau 6.1. On privilégie cette représentation par rapport à la précédente pour mieux identifier les positions des atomes. Pour le BF_4 , les atomes de fluor se distinguent des atomes de bore par la charge électrique qui leur est associée (respectivement $1,15e$ et $-0,54e$).

La charge surfacique cumulée On intègre à partir de la surface la somme des charges présentes dans les couches, pour observer les éventuels phénomènes de surécranage.

Dans tous les cas, nous pouvons effectuer des moyennes sur plusieurs états du système à partir de l'état stationnaire.

Distribution standard à tension nulle et 300K

La figure 6.8 présente une moyenne sur 10 simulations de la distribution des ions dont on caractérise la position par la position de leur atome caractéristique. Les ions sont comptés sur des épaisseurs d'intégration $\Delta z = 0,56\text{\AA}$.

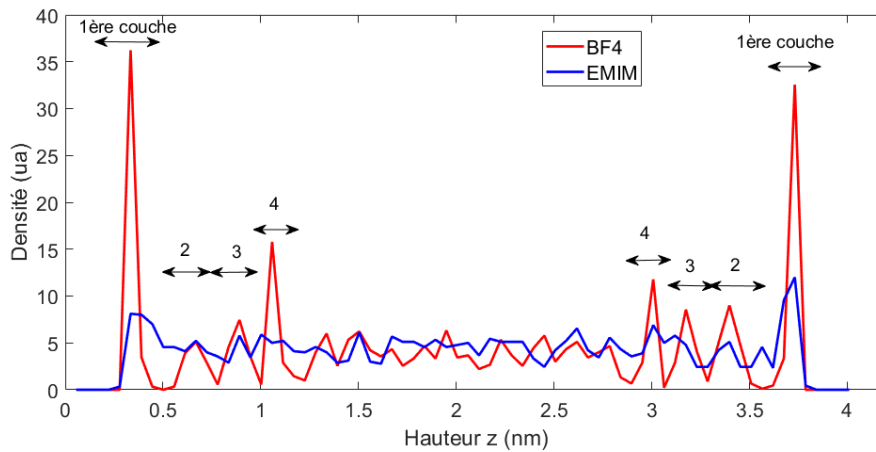


FIGURE 6.8 – Distribution moyenne de la position des ions sur l’axe vertical, orthogonal aux électrodes. Température de 300K et tension nulle

On observe à tension nulle la formation de 4 couches bien distinctes d’ions BF_4^- . Ces anions, de géométrie tétraédrique, sont beaucoup plus petits que les cations EMI^+ (taille inférieure à 2\AA). La formation de ces couches témoigne d’une structure ionique qui s’établit à la surface des deux électrodes. Cette structure est très marquée pour la première couche. Une concentration très dense en anions s’établit à une distance de 3\AA de la première couche d’atomes de platine. Il s’ensuit deux couches proches l’une de l’autre, en quinconce puis une 4ème couche bien marquée avant que la densité en anions retrouve sa valeur moyenne de bulk.

On peut aussi observer au même niveau de 3\AA au dessus du Pt une surdensité de cations. Les EMI^+ , beaucoup plus gros que les anions, ne s’ordonnent cependant pas de façon aussi marquée. Mis à part une première couche, la densité des cations retrouve tout de suite sa valeur moyenne de bulk. On note enfin que la structure des ions est quasi-symétrique entre les surfaces supérieure et inférieure de la cellule simulée au contraire des résultats avec une version antérieure du code. Cette amélioration est attribuée à la meilleure prise en compte des interactions coulombiennes grâce à l’interpolation symétrique du coefficient ν_L de Lekner-Sperb décrit partie 6.2.3, ainsi qu’à la meilleure simulation des charges sur les atomes de platine.

La figure 6.9 présente les distributions des charges électriques au sein du liquide induite par les ions BF_4^- et EMI^+ , couche par couche et cumulée à partir des électrodes.

Un premier pic de charges négatives est observé pour les anions. Il correspond aux atomes de fluor ordonnés à l’interface platine/liquide, à 3\AA de la surface. A 4\AA sont les atomes de bore et à 5\AA de nouveaux atomes de fluor. L’épaisseur du pic est trois fois plus élevée pour la première couche horizontale que pour la troisième. Cela indique que la première couche d’anions BF_4^- tétraédriques sont orientés de telle sorte que 3 des 4 atomes de fluor sont face à l’électrode et le dernier face au liquide. Les effets des 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} couches d’anions sont moins visibles sur cette représentation que sur la figure 6.8. En effet, ces couches s’interpénètrent (en quinconce dans le liquide), et les charges caractéristiques des atomes de bore et de fluor se compensent partiellement dans les couches

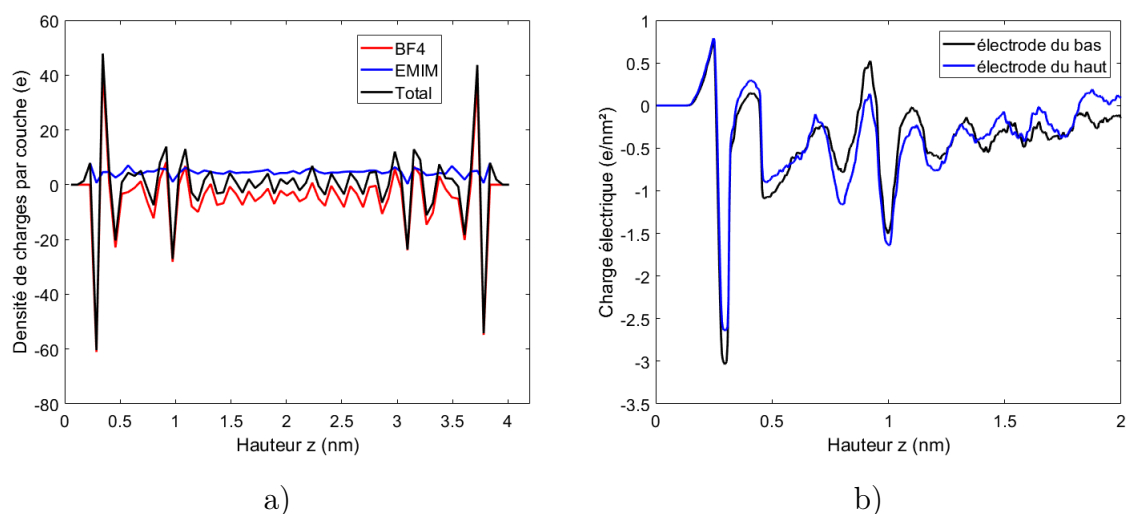


FIGURE 6.9 – Distribution verticale de : a) la charge électrique par couche horizontale b) la charge cumulée à partir des électrodes de platine

horizontales.

Le profil du cumul des charges par rapport à la surface de l'électrode met également en lumière la symétrie entre les deux côtés de la cellule. La distribution des charges au sein du liquide ionique est dominée par l'ordre des anions. Cet ordre s'observe jusqu'à 1,2nm des atomes de Pt avant de retrouver une valeur moyenne dans le liquide bulk.

Distribution en fonction de la tension

Pour une température fixe de 300K, on compare les organisations ioniques aux surfaces des électrodes en fonction des tensions appliquées. Le potentiel de l'électrode du bas est fixé à 0V. Des simulations ont été effectuées pour le potentiel de l'électrode du haut avec des valeurs de -1V, 0V, 1V.

La figure 6.10 compare les distributions verticales en anions et cations pour les tensions appliquées de -1V, 0V et 1V, moyennées sur 10 états du système, par intervalles de 10^6 pas de Monte-Carlo.

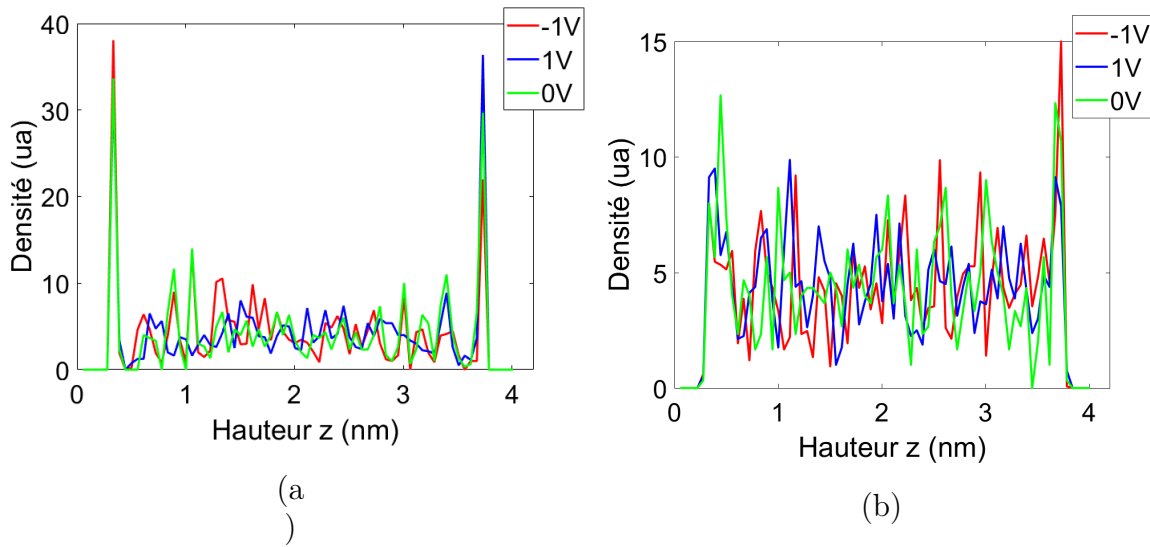


FIGURE 6.10 – Distribution verticale en fonction de la tension appliquée des (a) anions BF_4^- et (b) cations EMI^+

Ces premiers résultats sont à interpréter avec prudence : les états ont été sélectionnés après un nombre de l'ordre de $5 \cdot 10^7$ pas de Monte-Carlo, sans la certitude d'être à l'état stationnaire. De plus, la moyenne est effectuée sur des états du système trop proches les uns des autres pour être indépendants et trop peu nombreux pour représenter statistiquement la distribution canonique. Cela se traduit dans la figure 6.10 par des grandes fluctuations de la densité. Cependant, à l'interface avec les électrodes, sur la première couche, on constate que la densité en ions semble bien dépendre de la tension appliquée. Pour les anions BF_4^- , leur densité est croissante avec le potentiel sur l'électrode du haut. On s'attendrait à observer le comportement symétrique inverse sur l'électrode du bas, mais l'effet est moins significatif. Pour les anions EMI^+ , leur densité sur l'électrode du haut est décroissante avec le potentiel. Ici aussi, l'effet est moins significatif sur l'électrode du bas.

Pour approfondir ces résultats, il faudra effectuer des moyennes sur un plus grand nombre d'états stationnaires du système, indépendants les uns des autres.

6.4.2 Distribution des charges dans les électrodes

Nous étudions dans cette partie la charge surfacique σ des électrodes en fonction de la tension appliquée.

Variations statistiques de la charge de chaque atome de platine

À l'état stationnaire, nous remarquons que pour un état du système donné, les charges électriques varient sensiblement d'un atome de platine à l'autre, et pour un même atome de platine au cours des pas de Monte-Carlo. La figure 6.11 compare les charges de chaque atome sur les électrodes du haut et du bas, pour un état donné (figure 6.11 a et b) et moyenné sur 10 états du système (c et d). Les charges des 22×22 atomes de platine de

chaque électrodes sont présentés sur une échelle allant de $-2 \cdot 10^{-20}\text{C}$ à $+2 \cdot 10^{-20}\text{C}$ pour une tension appliquée de 1V entre l'électrode du haut et du bas.

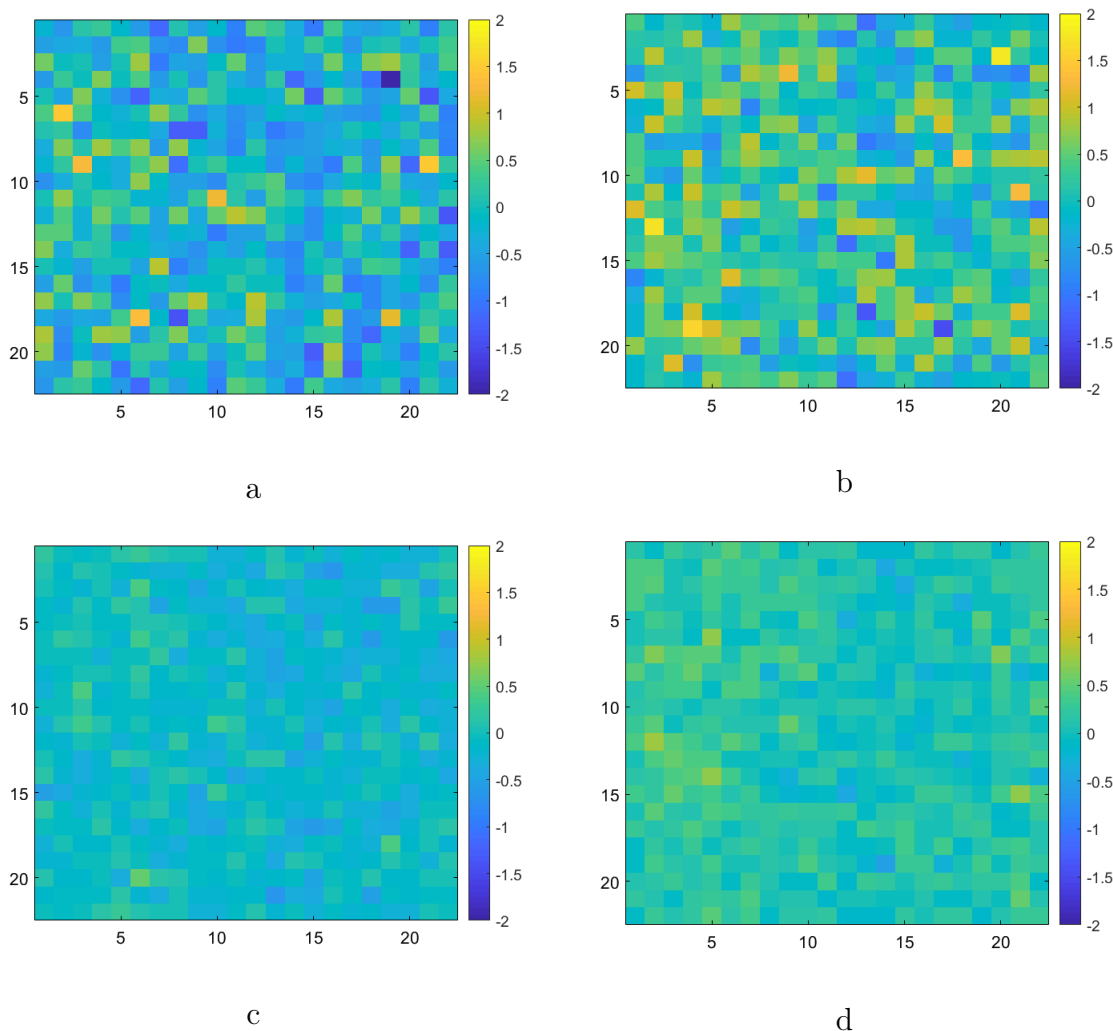


FIGURE 6.11 – Distribution des charges électriques dans les 22×22 atomes de platine de l'électrode du haut (a et c) et l'électrode du bas (b et d). Les figures a et b sont celles du configuration d'une système à l'état stationnaire. Les figures c et d sont les distributions moyennées sur 10 états du système séparés de $2,5 \cdot 10^5$ pas de Monte-Carlo

Pour un état donné, les charges des atomes de platine peuvent varier sensiblement d'un atome à un autre, sur une gamme de $4 \cdot 10^{-20}\text{C}$. Une électrode chargée globalement positivement (comme c'est le cas de la figure 6.11 b), contient des atomes chargés négativement et inversement. En moyenne cependant, les charges de chacun des atomes de platines sont toutes égales. Contrairement aux résultats antécédents [138], la convergence (ou au moins stabilité) de la charge de chaque atome autour de sa valeur moyenne a été observée en ajoutant la contribution de l'auto-énergie des atomes de platine. L'auto-énergie d'un atome de platine évolue en q^2 et pénalise énergétiquement les charges trop concentrées sur un même atome de platine.

Charge des électrodes en fonction de la tension

Le potentiel de l'électrode du bas est toujours fixé à 0V. Celui de l'électrode du haut est varié en fonction des simulations entre -1V, 0V, 1V et 4V. Le tableau 6.2 présente la charge électrique moyenne (en 10^{-19} C) obtenue sur 3 simulations différentes à l'état proche stationnaire. La somme des charges au sein de la cellule est toujours nulle. Ainsi la charge de l'électrode du haut est l'opposée de celle de l'électrode du bas.

Simulation	-1V	0V	1V	4V
1	10	2	-8	-28
2	4,2	0	-9	-31
3	8,9	-1,5	-13	-33

TABLE 6.2 – Comparaison de la charge à l'électrode du haut en fonction du potentiel appliqué sur 3 simulations (en 10^{-19} C).

On observe une importante dispersion des charges observées pour la même tension appliquée, notamment pour la tension appliquée de -1V. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation :

- Le système autorise effectivement une grande disparité de la charge. Pour avoir une meilleure précision de la charge correspondante à la tension appliquée, il faudrait alors avoir une plus grande surface de platine (donc une plus grande taille de cellule), ou moyenner sur davantage d'états indépendants.
- Les états étudiés ne sont en réalité pas encore caractéristiques de l'état stationnaire, et il faut davantage de pas de Monte-Carlo. Cela correspondrait aux observations de T. Salez, dont les mesures à l'état stationnaire étaient effectuées à partir de $4 \cdot 10^8$ pas de Monte-Carlo contre $5 \cdot 10^7$ pas pour les résultats présentés dans ce chapitre.

Dans les deux cas, il faudrait un temps de calcul plus important. Malgré tout, la charge de l'électrode moyenne semble suivre le comportement attendu de condensateur.

Capacité du système

En supposant en première approximation que la capacité du système dépend faiblement de la tension appliquée, on peut calculer sa capacité C en traçant la charge de l'électrode en fonction de la tension appliquée figure 6.12

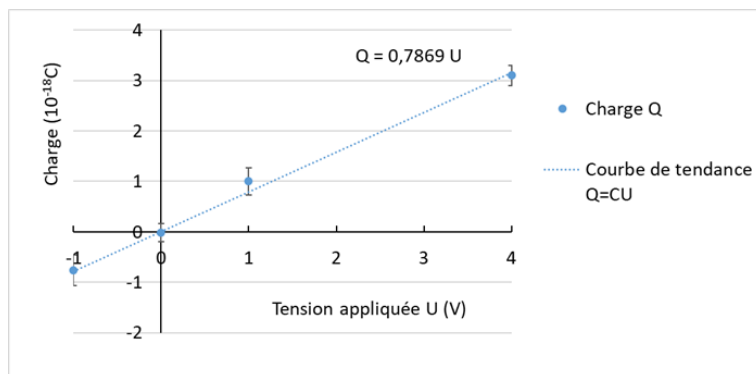


FIGURE 6.12 – Charge des électrodes en fonction de la tension appliquée

Nous obtenons une capacité de la cellule simulée de $3 \cdot 10^{-18} \text{F}$. Rapportée à la surface de la cellule ($18,6 \text{nm}^2$), cela correspond à une capacité surfacique de $4,2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Cette valeur de capacité est de l'ordre de grandeur typique des capacités mesurées expérimentalement de dispositifs platine / liquide ionique ([87], [111]). Baldelli a mesuré expérimentalement une capacité de $6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour l'interface entre le platine et le liquide ionique pur BMIM-PF₆, très proche de celui étudié dans cette simulation. Bonetti et al.[119] ont mesuré une capacité différentielle de $9 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour ce liquide ionique EMI-BF₄ en appliquant un gradient de température. Il constate également que la dissolution d'un liquide ionique dans un solvant tel que l'acétonitrile peut augmenter la capacité. Enfin, ces résultats sont également comparables à ceux obtenus par Merlet et al., qui obtiennent par des simulations de dynamique moléculaire une capacité de 4 à $4,5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour le liquide ionique EMI-TFSI et des électrodes de carbone[106].

6.5 Conclusion et perspectives

Nous avons mis en évidence dans ce chapitre que les simulations de Monte-Carlo et le code numérique développé peuvent modéliser le comportement de l'interface platine/liquide ionique comme condensateur. Comme attendu, les charges électriques stockées dans les électrodes de platine sont en moyenne proportionnelles à la tension appliquée entre les deux électrodes. La capacité correspondante de $4,2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ est en accord avec l'ordre de grandeur mesuré expérimentalement et de résultats de simulations de dynamique moléculaire trouvées dans la littérature. L'importante capacité par unité de surface de ces dispositifs peut être valorisée pour des applications de supercondensateurs. Nous avons également observé la formation de couches ioniques à la surface de l'électrode. Dans le cas du liquide ionique EMI-BF₄, l'anion tétrafluoroborate, de plus petite taille, s'ordonne à la surface sur une épaisseur de 1nm. Cet ordre écran le champ électrique induit par la différence de potentiel appliquée pour le liquide bulk. Ces résultats seront à confirmer en observant les résultats après un plus grand nombre de pas de Monte-Carlo et en effectuant des statistiques sur davantage d'états du système.

Pour simuler et prédire les capacités d'un tel système en temps que récupérateur de chaleur fatale, il faudra adapter le code pour contrôler la température des électrodes au lieu de leur potentiel électrique. Deux autres pistes pourront être approfondies à partir de

ces premières simulations. Tout d'abord, il serait intéressant d'étudier d'autres liquides ioniques, en modifiant le cation et/ou l'anion et d'autre part, des mélanges de liquide ionique et solvant, en comparant le comportement thermoélectrique en fonction de la concentration en liquide ionique.

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons mené des activités à dominante expérimentale sur les phénomènes thermoélectriques dans les liquides. Pour améliorer la compréhension de ces mécanismes, nous avons emprunté les outils divers de la thermodynamique ou de l'électrochimie. Les travaux expérimentaux ont porté sur des systèmes variés : des électrolytes faibles (couples rédox dissous dans des solvants organiques) aux électrolytes forts (liquides ioniques) en passant par les ferrofluides (suspensions colloïdales de nanoparticules). Pour étudier les mécanismes thermoélectriques à l'oeuvre, nous avons conduit des expériences diverses de mesures de coefficients Seebeck, de spectroscopie Raman, de réflectivité des rayons X ou encore de microbalance, ainsi que des simulations numériques.

Au chapitre 2, nous avons dans un premier temps abouti à l'expression du coefficient Seebeck $Se = -\Delta V/\Delta T$ à partir des principes de la thermodynamique hors-équilibre. Dans cette expression, les effets thermoélectriques proviennent de deux mécanismes distincts. Le premier phénomène, dit thermogalvanique, provient de la dépendance en fonction de la température des potentiels de réactions d'oxydoréduction. Cette dépendance se caractérise dans l'expression du coefficient Seebeck par son entropie standard de réaction ΔS_{rc}^0 . Le second phénomène, thermodiffusion ou effet Ludwig-Soret, provient du déplacement des espèces chargées sous un gradient de température. Cette seconde contribution est quant à elle caractérisée par la charge ξ_i , l'entropie de transfert d'Eastman \widehat{S}_i et le nombre d'Hittorf (ou nombre de transport ionique) t_i des espèces i en solution. Nous avons exprimé analytiquement la valeur de Se à deux instants du système : l'état initial, où la concentration en chaque espèce est uniforme en solution, et l'état stationnaire, ou équilibre de Soret, après que la thermodiffusion de l'ensemble des espèces est terminée. Nous avons ensuite modélisé le comportement de cellules thermogalvaniques lorsqu'une charge électrique est connectée entre deux électrodes portées à des températures différentes. Avec un modèle de diffusion des espèces par la loi de Fick, un modèle de cinétique électrochimique par la loi de Butler-Volmer, nous aboutissons à une relation entre la tension U et le courant I d'un dispositif thermogalvanique.

Nous avons ensuite étudié le comportement du coefficient Seebeck du couple rédox du cobalt $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dissous dans huit solvants et deux liquides ioniques au chapitre 3.3. Sur la gamme de solvants étudiés, Se varie de $-1,3\text{mV/K}$ pour le formamide à $-2,75\text{mV/K}$

pour l'acétonitrile. Comme pour d'autres couples rédox basés sur des formes complexées d'ions métalliques de transition, le Se du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ est plus important que le prédit le modèle de Born. Cette différence est attribuée à la structure du solvant et ses effets sur l'entropie de solvatation de l'oxydant et du réducteur. Une relation linéaire empirique de l'influence de la couche de solvatation sur ΔS_{rc}^o est obtenue avec la polarité du solvant. Les coefficients Seebeck du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ sont les plus élevés dans des solvants très volatiles tels que l'acétonitrile, qui ne permet pas d'appliquer d'importantes différences de température. Le meilleur compromis entre une large fenêtre de température d'opération ainsi qu'un grand Se est obtenue avec le carbonate de propylène PC ($Se = -2,28 \text{ mV/K}$). Des résultats récents encouragent l'étude de Se avec l'additif de contre-ions au rédox. En mélangeant le PC avec les liquides ioniques EMI-TFSI ou EMI-BF₄, $|Se|$ est linéairement décroissant avec la fraction volumique de ces derniers. En effectuant des spectroscopies Raman, nous avons mis en lumière la dépendance des modes de vibration des ligands bipyridine avec la charge 2+ ou 3+ de l'ion cobalt. Ces observations témoignent de la grande différence entre l'entropie structurale de l'oxydant et du réducteur, à l'origine de l'effet thermogalvanique. Dans les mélanges PC/EMI-TFSI, le PC solvate préférentiellement à la fois le réducteur et l'oxydant dans le liquide bulk, et ne correspond pas à l'évolution linéaire de ΔS_{rc}^o avec les fractions volumiques. Ceci suggère que l'environnement ionique à la surface des électrodes est différent de celui de bulk. Ensuite, en reliant deux électrodes par une résistance variable (configuration de circuit fermé), nous avons mesuré les caractéristiques courant-tension et courant-puissance de ces électrolytes. Dans une optique de performance, il est préférable d'utiliser le PC pur plutôt qu'en le mélangeant à un liquide ionique, du moins jusqu'à 80°C, du fait de la trop grande viscosité du liquide ionique à ces températures. Néanmoins, les liquides ioniques pourront s'avérer davantage pertinents à plus haute température (typiquement $T > 200^\circ\text{C}$). De plus, la puissance maximale est multipliée par un facteur 5 en régime convectif. Le métal de transition cobalt peut former divers complexes de coordination, solubles dans un large éventail de solvants et liquides ioniques. Celui étudié, le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$, est particulièrement sensible à son enveloppe de solvatation. Les importants Se mesurés en font un des couples rédox les plus intéressants tant pour les aspects fondamentaux que pour des applications en thermoélectricité.

Au chapitre 4, nous avons étudié l'impact de la thermodiffusion de particules colloïdales chargées sur le coefficient Seebeck global de solutions. Les mesures ont porté sur deux ferrofluides à base d'EMI-TFSI nouvellement synthétisé avec le couple rédox du $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ (l'un avec des nanoparticules stabilisées avec SBMIM[±] et contre-ion TFSI⁻ et l'autre avec PAC₆MIM[±] et Br⁻). Les estimations des charges effectives dynamiques ξ_{NP}^0 et entropie de transfert d'Eastman \widehat{S}_{NP}^0 des nanoparticules par Forced Rayleigh Spectroscopy permettent de prédire la contribution de l'effet thermodiffusif au Se à $7 \mu\text{V/K}$ pour une fraction volumique Φ de nanoparticules de 1%. Pour le ferrofluide FF-SBMIM, la thermodiffusion ne peut donc pas expliquer la dépendance de Se avec Φ observée, un ordre de grandeur plus grande. La mesure d'une conductivité décroissante des ferrofluides avec Φ nous amène à faire l'hypothèse que des nanoparticules s'adsorbent à la surface des électrodes. En modifiant l'environnement ionique à l'interface électrode/électrolyte et donc ΔS_{rc}^o , ce mécanisme peut expliquer une telle variation de $|Se|$. Dans le ferrofluide FF-PAC₆, l'augmentation encore plus importante de $|Se|$ ($0,25 \text{ meV/K}$ pour $\Phi = 0,5\%$) est attribuée à la présence de contre-ion Br⁻, qui pourrait former préférentiellement des

liaisons avec l'oxydant. L'étude des contre-ions sont alors une des perspectives les plus prometteuses pour augmenter les coefficients Seebeck des cellules thermogalvaniques et leurs performances. Pour renforcer cette hypothèse, les mêmes mesures de Se^{ini} seront effectuées sur les ferrofluides FF-PAC₆ avec contre-ion TFSI⁻ et FF-SBMIM avec contre-ion Br⁻.

Pour vérifier expérimentalement l'effet d'adsorption de nanoparticules à la surface d'électrodes de platine, nous avons conduit des mesures de réflectivité des rayons X au chapitre 5. L'analyse des réflectivités indique qu'une monocouche de nanoparticules se forme à la surface en fonction de Φ : compacité de 19% pour $\Phi=0,05\%$ et de 33% pour $\Phi=0,1\%$. Ces observations complètent celles effectuées pour les ferrofluides à base aqueuse par des mesures de microbalance, et seront complétées prochainement par des mesures de spectroscopie de masse à plasma par couplage inductif (ICP-MS).

Enfin, en l'absence de couple rédox, il n'y a pas d'échanges de charges électriques entre électrode et liquide. Cependant, dans les liquides ioniques, il peut se former des doubles couches ioniques à l'interface, caractérisée par une capacité électrique comme un condensateur. La poursuite des travaux numériques du groupe par des simulations de Monte-Carlo a permis d'évaluer les capacités que l'on peut ainsi obtenir pour un système Platine / EMI-BF₄. La capacité par unité de surface simulée de $4,2\mu\text{F}/\text{cm}^2$ est comparable aux résultats expérimentaux. En revanche, nous n'avons pas observé de dépendance claire de la double couche avec la tension appliquée, probablement du fait que les simulations n'ont pas été effectuées sur suffisamment de temps de calcul.

Aujourd'hui, même les dispositifs les plus performants de générateurs thermoélectriques à base de liquides restent un ordre de grandeur plus faible que ceux à base de semiconducteurs. Les améliorations de leurs performances doivent passer par deux axes : l'augmentation des tensions et des courants.

D'une part, l'augmentation des tensions $\Delta V = -Se\Delta T$ passe par l'augmentation des coefficients Seebeck et des différences de températures. Nous avons pu observer que les couples rédox à base d'ions métalliques complexés sont prometteurs par leur important coefficient Seebeck. Les récents résultats sur l'attachement sélectifs d'ions autour des espèces rédox ouvrent de nouvelles pistes pour augmenter les entropies standard de réaction [143],[163]. Le choix du solvant est également primordial. Certains solvants comme le carbonate de propylène offrent des perspectives encourageantes par rapport aux électrolytes aqueux, actuellement plus largement disponibles. Non seulement ils permettent d'obtenir des $|Se|$ plus importants, mais également des plus larges fenêtres de différence de température. Dans cette optique, les liquides ioniques sont également intéressants, notamment à température $T > 200^\circ\text{C}$. Il est aussi démontré que l'ajout de séparateurs thermiques (membranes) à proximité d'une électrode permettent d'appliquer des plus grands gradients de température en situation de convection, sans réduire le transport des charges[152],[128].

D'autre part, l'augmentation des courants dans ces dispositifs s'effectue par une augmentation du transport des espèces rédox entre le côté chaud et le côté froid. Dans nos travaux, les concentrations en couple rédox sont restées faibles (de 3 à 50 mM) et né-

cessitent d'être encore augmentées. L'étude de la solubilité des sels, le coût des matières premières et des processus de synthèse sont des défis de la thermoélectricité dans les liquides pour parvenir à des concentrations plus importantes. Les vitesses de réaction aux interfaces avec les électrodes dans ces électrolytes très concentrés deviennent alors un enjeu à relever. Pour cela, des récents travaux sur des électrodes poreuses, ou avec des nanotubes [95], sont séduisants. Ces techniques permettent de multiplier la surface effective des électrodes et ainsi multiplier la vitesse des réactions d'oxydoréduction, ou la capacité de supercondensateurs. Nous avons pu constater que la convection est un mécanisme primordial pour assurer un bon transport des ions rédox entre côtés chauds et froids. Les études sur les géométries des cellules (forme, distance entre les électrodes,...) sont à approfondir [151]. De ce point de vue, à température proche de l'ambiante, les liquides ioniques ne sont moins adaptés par rapport aux solvants plus classiques du fait de leur viscosité, mais ils pourraient s'avérer un choix judicieux pour des applications dans des gammes de températures plus élevées.

L'augmentation du gradient de température et du courant exigent des approches expérimentales qui peuvent paraître contradictoires. L'augmentation du courant s'accompagne le plus souvent d'une augmentation du flux de chaleur et ainsi d'une réduction du gradient de température. En fonction de la puissance, et de la tension nécessaire pour une application spécifique, on doit choisir la méthode appropriée pour optimiser les paramètres adéquats. Dans tous les cas, la stabilité à long terme des espèces chimiques et des électrodes peuvent être un facteur limitant à considérer. L'utilisation de tels liquides pour des applications en thermoélectricité ne sera possible que si les oxydants et réducteurs ne sont pas consommés chimiquement par leurs interactions avec le solvant ou les électrodes. Sur cet aspect, du fait de leurs interactions avec les surfaces des électrodes, les ferrofluides ne sont pour l'instant pas les liquides les plus encourageants pour des applications. Les études de stabilité peuvent être effectuées par des mesures électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique.

Tout au long de ces trois années de travail de thèse, l'étude dans toute leur diversité des mécanismes thermoélectriques dans les liquides s'est avérée riche, stimulante et passionnante.

Les travaux présentés dans ce manuscrit font actuellement l'objet de rédaction pour publication :

- "Adsorption of Nanoparticles in Thermoelectric Cells : A Combined X-Ray Reflectivity, Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry and Quartz Crystal Microbalance Investigation", premier auteur
- "Enhanced thermoelectric power using magnetic nanoparticles in ionic liquids", premier auteur
- "Enhancing the thermogalvanic coefficient of lanthanide redox couple in ionic liquids through competitive complexation", co-auteur
- "On the mechanisms of electronic double layer capacitance formation in thermocells with ionic liquids", co-auteur
- "Tuned magnetic nanoparticle assemblies in ethylammonium nitrate – A structural, thermoelectric and thermos-diffusive probing", co-auteur

- "Solvation of tris(bipyridine) cobalt(III/II) in organic solvents, ionic liquids and their mixture and its effect on the Seebeck coefficient", premier auteur (rédaction pas encore commencée)

Ils ont aussi fait l'objet de communications orales :

- Virtual conference on thermoelectricity, juillet 2020
- Journées Systèmes et Matière Complexe, 19 octobre 2019, Université Paris-Saclay, Orsay
- Programme Oxy'jeunes, juin 2021, Les Houches
- Réunion de consortium, projet européen MAGENTA, Janvier 2020, Chester (UK)

Bibliographie

- ¹L. V. BRUGNATELLI, « Annali di chimica e storia naturale : ovvero raccolta di memorie sulle scienze, arti, e manifatture ad esse relative », Place: Pavia Publisher: Eredi di Pietro Galeazzi, 132 (1793).
- ²H. C. OERSTED, « Nouvelles expériences de M. Seebeck sur les actions électro-magnétiques », in *Annales de chimie et de physique*, t. 22 (1823), p. 199-201.
- ³T. J. SEEBECK, « Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz », *Annalen der Physik* **82**, 253-286 (1826).
- ⁴J. C. PELTIER, « Nouvelles expériences sur la calorificité des courants électrique », in *Annales de Chimie et de Physique*, t. 56 (1834), p. 371-386.
- ⁵R. FRANZ et G. WIEDEMANN, « Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle », *Annalen der Physik und Chemie* **165**, 497-531 (1853).
- ⁶W. HITTORF, « On the migration of ions during electrolysis », *Pogg. Ann.* **99**, 177 (1853).
- ⁷H. LORENTZ, « Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase », *Annalen der Physik* **248**, 127-136 (1881).
- ⁸W. NERNST, « Die elektromotorische wirksamkeit der jonen », *Zeitschrift für physikalische Chemie* **4**, 129-181 (1889).
- ⁹D. BERTHELOT, « Sur le mélange des gaz », *Compt. Rendus* **126**, 1703-1706 (1898).
- ¹⁰E. ALTENKIRCH, « Über den nutzeffekt der thermosäule », *Physikalische Zeitschrift* **10**, 560 (1909).
- ¹¹O. SACKUR, « Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf chemische Probleme », *Annalen der Physik* **341**, 958-980 (1911).
- ¹²H. TETRODE, « Die chemische konstante der gase und das elementare wirkungsquantum », *Annalen der Physik* **343**, 434-442 (1912).
- ¹³M. BORN, « Volumen und hydratationswärme der ionen », *Zeitschrift für Physik* **1**, 45-48 (1920).
- ¹⁴A. H. COMPTON, « The total reflexion of x-rays », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45**, Publisher: Taylor & Francis Group, 1121 (1923).
- ¹⁵A. SMEKAL, « Zur quantentheorie der dispersion », *Naturwissenschaften* **11**, 873-875 (1923).

- ¹⁶E. EASTMAN, « Thermodynamics of non-isothermal systems », *Journal of the American Chemical Society* **48**, 1482-1493 (1926).
- ¹⁷E. EASTMAN, « Theory of the Soret effect », *Journal of the American Chemical Society* **50**, 283-291 (1928).
- ¹⁸C. V. RAMAN et K. S. KRISHNAN, « A new type of secondary radiation », *Nature* **121**, Number: 3048 Publisher: Nature Publishing Group, 501-502 (1928).
- ¹⁹P. DEBYE, « Polare molekeln », Leipzig: Hirzel (1929).
- ²⁰L. ONSAGER, « Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. », *Phys. Rev.* **37**, 405-426 (1931).
- ²¹J. A. V. BUTLER, « The mechanism of overvoltage and its relation to the combination of hydrogen atoms at metal electrodes », *Trans. Faraday Soc.* **28**, Publisher: The Royal Society of Chemistry, 379-382 (1932).
- ²²S. DE GROOT, « Sur la thermodynamique de quelques processus irréversibles. II. Diffusion thermique et phénomènes connexes », *J. Phys. Radium* **8**, 193-200 (1947).
- ²³D. C. GRAHAME, « Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ions », *The Journal of Chemical Physics* **18**, 903-909 (1950).
- ²⁴L. G. PARRATT, « Surface studies of solids by total reflection of x-rays », *Physical Review* **95**, Publisher: American Physical Society, 359 (1954).
- ²⁵J. WEISS, « On the theory of electron-transfer processes in aqueous solutions », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **222**, 128-141 (1954).
- ²⁶B. S. CHANDRASEKHAR, « The seebeck coefficient of bismuth single crystals », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **11**, 268-273 (1959).
- ²⁷R. M. NOYES, « **Thermodynamics of Ion Hydration as a Measure of Effective Dielectric Properties of Water** », *Journal of the American Chemical Society* **84**, 513-522 (1962).
- ²⁸J. N. AGAR, *Thermogalvanic Cells* (Paul Delahay ed., Interscience New York, 1963), 31 - 121.
- ²⁹K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN et F. BOHLMANN, « Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln », *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **661**, Publisher: John Wiley & Sons, Ltd, 1-37 (1963).
- ³⁰K. J. VETTER, « Electrochemical kinetics; theoretical and experimental aspects », (1967).
- ³¹W. FULKERSON, J. P. MOORE, R. K. WILLIAMS, R. S. GRAVES et D. L. MCELROY, « Thermal Conductivity, Electrical Resistivity, and Seebeck Coefficient of Silicon from 100 to 1300 °K », *Physical Review* **167**, Publisher: American Physical Society, 765-782 (1968).
- ³²N. F. CARNAHAN et K. E. STARLING, « Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres », *The Journal of Chemical Physics* **51**, 635-636 (1969).

- ³³R. PAYNE et I. E. THEODOROU, « Dielectric properties and relaxation in ethylene carbonate and propylene carbonate », *The Journal of Physical Chemistry* **76**, 2892-2900 (1972).
- ³⁴J. O. BOCKRIS et Z. NAGY, « Symmetry factor and transfer coefficient. a source of confusion in electrode kinetics », **50**, 5 (1973).
- ³⁵J. O. BOCKRIS et A. K. N. REDDY, *Modern electrochemistry : an introduction to an interdisciplinary area*, 1. paperback edition, OCLC : 835320382 (Plenum/Rosetta, New York, 1973), 622 p.
- ³⁶R. R. DOGONADZE et A. A. KORNYSHEV, « Polar solvent structure in the theory of ionic solvation », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **70**, 1121 (1974).
- ³⁷U. MAYER, V. GUTMANN et W. GERGER, « The acceptor number ? a quantitative empirical parameter for the electrophilic properties of solvents », *Monatshefte fur Chemie* **106**, 1235-1257 (1975).
- ³⁸V. GUTMANN, « Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents », *Electrochimica Acta* **21**, Publisher: Pergamon, 661-670 (1976).
- ³⁹M. J. KAMLET et R. W. TAFT, « The solvatochromic comparison method. i. the .beta.-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities », *Journal of the American Chemical Society* **98**, 377-383 (1976).
- ⁴⁰R. W. TAFT et M. J. KAMLET, « The solvatochromic comparison method. 2. the .alpha.-scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities », *Journal of the American Chemical Society* **98**, 2886-2894 (1976).
- ⁴¹M. J. KAMLET, J. L. ABBOUD et R. W. TAFT, « The solvatochromic comparison method. 6. the .pi.* scale of solvent polarities », *Journal of the American Chemical Society* **99**, 6027-6038 (1977).
- ⁴²D. A. LONG, « Raman spectroscopy », New York, 1-12 (1977).
- ⁴³K. R. SRINIVASAN et R. L. KAY, « The pressure dependence of the dielectric constant and density of acetonitrile at three temperatures », *Journal of Solution Chemistry* **6**, 357-367 (1977).
- ⁴⁴C. REICHARDT, « Empirical parameters of solvent polarity as linear free-energy relationships », *Angewandte Chemie International Edition in English* **18**, Publisher: John Wiley & Sons, Ltd, 98-110 (1979).
- ⁴⁵E. L. YEE, R. J. CAVE, K. L. GUYER, P. D. TYMA et M. J. WEAVER, « A survey of ligand effects upon the reaction entropies of some transition metal redox couples », *Journal of the American Chemical Society* **101**, 1131-1137 (1979).
- ⁴⁶E. L. YEE et M. J. WEAVER, « Functional dependence upon ligand composition of the reaction entropies for some transition-metal redox couples containing mixed ligands », *Inorganic Chemistry* **19**, 1077-1079 (1980).
- ⁴⁷R. MASSART, « Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media », *IEEE Transactions on Magnetics* **17**, 1247-1248 (1981).

- ⁴⁸S. SAHAMI et M. J. WEAVER, « Entropic and enthalpic contributions to the solvent dependence of the thermodynamics of transition-metal redox couples : part i. couples containing aromatic ligands », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **122**, Publisher: Elsevier, 155-170 (1981).
- ⁴⁹S. SAHAMI et M. J. WEAVER, « Entropic and enthalpic contributions to the solvent dependence of the thermodynamics of transition-metal redox couples : part II. couples containing ammine and ethylenediamine ligands », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **122**, Publisher: Elsevier, 171-181 (1981).
- ⁵⁰R. W. TAFT, N. J. PIENIA, M. J. KAMLET et E. M. ARNETT, « Linear solvation energy relationships. 7. correlations between the solvent-donicity and acceptor-number scales and the solvatochromic parameters .pi.*, .alpha., and .beta. », *The Journal of Organic Chemistry* **46**, 661-667 (1981).
- ⁵¹J. T. HUPP et M. J. WEAVER, « Solvent, ligand, and ionic charge effects on reaction entropies for simple transition-metal redox couples », *Inorganic Chemistry* **23**, 3639-3644 (1984).
- ⁵²A. BRASLAU, M. DEUTSCH, P. S. PERSHAN, A. H. WEISS, J. ALS-NIELSEN et J. BOHR, « Surface roughness of water measured by x-ray reflectivity », *Physical Review Letters* **54**, 114-117 (1985).
- ⁵³T. I. QUICKENDEN et C. F. VERNON, « Thermogalvanic conversion of heat to electricity », *Solar Energy* **36**, 63-72 (1986).
- ⁵⁴T. IKESHOJI, « Thermoelectric conversion by thin-layer thermogalvanic cells with soluble redox couples », *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **60**, 1505-1514 (1987).
- ⁵⁵P. K. MALLICK, G. D. DANZER, D. P. STROMMEN et J. R. KINCAID, « Vibrational spectra and normal-coordinate analysis of tris(bipyridine)ruthenium(II) », *The Journal of Physical Chemistry* **92**, 5628-5634 (1988).
- ⁵⁶L. NEVOT, B. PARDO et J. CORNO, « Characterization of X-UV multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry », *Revue de Physique Appliquée* **23**, 1675-1686 (1988).
- ⁵⁷J. LEKNER, « Summation of Coulomb fields in computer-simulated disordered systems », *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **176**, 485-498 (1991).
- ⁵⁸J. WANG, B. M. OCKO, A. J. DAVENPORT et H. S. ISAACS, « In situ x-ray-diffraction and -reflectivity studies of the au(111)/electrolyte interface : reconstruction and anion adsorption », *Physical Review B* **46**, 10321-10338 (1992).
- ⁵⁹L. D. HICKS et M. S. DRESSELHAUS, « Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor », *Physical Review B* **47**, Publisher: American Physical Society, 16631-16634 (1993).
- ⁶⁰C. REICHARDT, « Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators », *Chemical Reviews* **94**, 2319-2358 (1994).
- ⁶¹J. C. BACRI, A. CEBERS, A. BOURDON, G. DEMOUCHY, B. M. HEEGAARD et R. PERZYNSKI, « Forced Rayleigh Experiment in a Magnetic Fluid », *Physical Review Letters* **74**, 5032-5035 (1995).

- ⁶²J.-C. BACRI, A. CEBERS, A. BOURDON, G. DEMOUCY, B. M. HEEGAARD, B. KASHEVSKY et R. PERZYNSKI, « Transient grating in a ferrofluid under magnetic field : Effect of magnetic interactions on the diffusion coefficient of translation », *Phys. Rev. E* **52**, 3936-3942 (1995).
- ⁶³T. I. QUICKENDEN et Y. MUA, « A Review of Power Generation in Aqueous Thermo-galvanic Cells », *Journal of The Electrochemical Society* **142**, 3985-3994 (1995).
- ⁶⁴J. I. SIEPMANN et M. SPRIK, « Influence of surface topology and electrostatic potential on water/electrode systems », *The Journal of Chemical Physics* **102**, 511-524 (1995).
- ⁶⁵X.-L. ZHOU et S.-H. CHEN, « Theoretical foundation of X-ray and neutron reflectometry », *Physics Reports* **257**, 223-348 (1995).
- ⁶⁶S. KASAP, « Thermoelectric effects in metals : thermocouples », 11 (1997).
- ⁶⁷K. IKOMA, M. MUNEKIYO, K. FURUYA, M. KOBAYASHI, T. IZUMI et K. SHINOHARA, « Thermoelectric module and generator for gasoline engine vehicles », in *Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT98 (Cat. No.98TH8365)*, ISSN : 1094-2734 (mai 1998), p. 464-467.
- ⁶⁸R. SPERB, « An alternative to Ewald sums part I : identities for sums », *Molecular Simulation* **20**, 179-200 (1998).
- ⁶⁹P. W. KHIRADE, A. CHAUDHARI, J. B. SHINDE, S. N. HELAMBE et S. C. MEHROTRA, « Static dielectric constant and relaxation time measurements on binary mixtures of dimethyl sulfoxide with ethanol, 2-ethoxyethanol, and propan-1-ol at 293, 303, 313, and 323 k », *Journal of Chemical & Engineering Data* **44**, 879-881 (1999).
- ⁷⁰R. SPERB, « An alternative to Ewald sums, part 2 : The Coulomb potential in a periodic system », *Molecular Simulation* **22**, 199-212 (1999).
- ⁷¹K. N. STOEV et K. SAKURAI, « Review on grazing incidence x-ray spectrometry and reflectometry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **54**, Publisher: Elsevier, 41-82 (1999).
- ⁷²K. A. FLETCHER, I. A. STOREY, A. E. HENDRICKS, S. PANDEY et S. PANDEY, « Behavior of the solvatochromic probes reichardt's dye, pyrene, dansylamide, Nile red and 1-pyrenecarbaldehyde within the room-temperature ionic liquid bmimPF₆ », *Green Chemistry* **3**, Publisher: Royal Society of Chemistry, 210-215 (2001).
- ⁷³J. BOLZE, M. REE, H. S. YOUN, S.-H. CHU et K. CHAR, « Synchrotron x-ray reflectivity study on the structure of templated polyorganosilicate thin films and their derived nanoporous analogues », *Langmuir* **17**, 6683-6691 (2001).
- ⁷⁴R. J. SENGWA, « A comparative dielectric study of ethylene glycol and propylene glycol at different temperatures », *Journal of Molecular Liquids* **1-3**, 47-60 (2003).
- ⁷⁵P. ATTARD, « Statistical mechanical theory for the structure of steady state systems : application to a Lennard-Jones fluid with applied temperature gradient », *The Journal of Chemical Physics* **121**, Publisher: American Institute of Physics AIP, 7076 (2004).
- ⁷⁶A. R. KATRITZKY, D. C. FARA, H. YANG, K. TÄMM, T. TAMM et M. KARELSON, « Quantitative measures of solvent polarity », *Chemical Reviews* **104**, 175-198 (2004).

- ⁷⁷R. KITA, G. KIRCHER et S. WIEGAND, « Thermally induced sign change of solet coefficient for dilute and semidilute solutions of poly(n-isopropylacrylamide) in ethanol », *The Journal of Chemical Physics* **121**, Publisher: American Institute of PhysicsAIP, 9140 (2004).
- ⁷⁸Z. LIU, S. HUANG et W. WANG, « A Refined Force Field for Molecular Simulation of Imidazolium-Based Ionic Liquids », *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 12978-12989 (2004).
- ⁷⁹T. VÖLKER et S. ODENBACH, « Thermodiffusion in magnetic fluids », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 289-291 (2005).
- ⁸⁰X. WU, Z. LIU, S. HUANG et W. WANG, « Molecular dynamics simulation of room-temperature ionic liquid mixture of [bmim][BF₄] and acetonitrile by a refined force field », *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 2771-2779 (2005).
- ⁸¹S. DUHR et D. BRAUN, « Why molecules move along a temperature gradient », *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103**, 19678-19682 (2006).
- ⁸²M. BJÖRCK et G. ANDERSSON, « GenX : an extensible x-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution », *Journal of Applied Crystallography* **40**, Number: 6 Publisher: International Union of Crystallography, 1174-1178 (2007).
- ⁸³K. KIYOHARA et K. ASAKA, « Monte Carlo simulation of electrolytes in the constant voltage ensemble », *The Journal of chemical physics* **126**, 214704 (2007).
- ⁸⁴K. KIYOHARA et K. ASAKA, « Monte Carlo simulation of porous electrodes in the constant voltage ensemble », *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 15903-15909 (2007).
- ⁸⁵I. T. LUCAS, S. DURAND-VIDAL, E. DUBOIS, J. CHEVALET et P. TURQ, « Surface Charge Density of Maghemite Nanoparticles : role of electrostatics in the proton exchange », *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 18568-18576 (2007).
- ⁸⁶I. T. LUCAS, « Reactivity of nanoparticles at charged interfaces : Electronic transfer in colloidal suspension and electrokinetic phenomena at the nanometric scale. », Theses (Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, sept. 2007).
- ⁸⁷M. V. FEDOROV et A. A. KORNYSHEV, « Ionic Liquid Near a Charged Wall : Structure and Capacitance of Electrical Double Layer », *The Journal of Physical Chemistry B* **112**, 11868-11872 (2008).
- ⁸⁸H. HEINZ, R. VAIA, B. FARMER et R. NAIK, « Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12- 6 and 9- 6 Lennard-Jones potentials », *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 17281-17290 (2008).
- ⁸⁹B. LONE, P. UNDRE, S. PATIL, P. KHIRADE et S. MEHROTRA, « Dielectric study of methanol-ethanol mixtures using TDR method », *Journal of Molecular Liquids* **141**, 47-53 (2008).
- ⁹⁰I. T. LUCAS, E. DUBOIS, J. CHEVALET et S. DURAND-VIDAL, « Reactivity of nanocolloidal particles Fe₂O₃ at the charged interfaces Part 1. The approach of particles to an electrode », *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 3263-3273 (2008).

- ⁹¹V. LEONOV et R. VULLERS, « Wearable electronics self-powered by using human body heat : The state of the art and the perspective », *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **1**, 10.1063/1.3255465 (2009).
- ⁹²T. MIGITA, N. TACHIKAWA, Y. KATAYAMA et TAKASHI MIURA, « Thermoelectromotive Force of Some Redox Couples in an Amide-type Room-temperature Ionic Liquid », *Electrochemistry* **77**, 639-641 (2009).
- ⁹³C. B. VINING, « An inconvenient truth about thermoelectrics », *Nature Materials* **8**, Bandiera_abtest: a Cg_type: Nature Research Journals Number: 2 Primary_atype: Comments & Opinion Publisher: Nature Publishing Group, 83-85 (2009).
- ⁹⁴L. FRANCIOSO, C. DE PASCALI, I. FARELLA, C. MARTUCCI, P. CRETÌ, P. SICILIANO et A. PERRONE, « Flexible thermoelectric generator for wearable biometric sensors », in 2010 IEEE SENSORS, ISSN : 1930-0395 (nov. 2010), p. 747-750.
- ⁹⁵C. MENG, C. LIU, L. CHEN, C. HU et S. FAN, *Highly Flexible and All-Solid-State Paperlike Polymer Supercapacitors*, ACS Publications, Archive Location : world Publisher : American Chemical Society, (10 sept. 2010) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl1019672> (visité le 25/10/2021).
- ⁹⁶J. VATAMANU, O. BORODIN et G. D. SMITH, « Molecular Insights into the Potential and Temperature Dependences of the Differential Capacitance of a Room-Temperature Ionic Liquid at Graphite Electrodes », *Journal of the American Chemical Society* **132**, 14825-14833 (2010).
- ⁹⁷A. S. AUDION et J. F. LABBÉ, *Panorama 2010 du marché du tellure*, 2011.
- ⁹⁸M. BONETTI, S. NAKAMAE, M. ROGER et P. GUENOUN, « Huge Seebeck coefficients in nonaqueous electrolytes », *The Journal of Chemical Physics* **134**, 114513 (2011).
- ⁹⁹C. GOUPIL, W. SEIFERT, K. ZABROCKI, E. MÜLLER et G. J. SNYDER, « Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications », *Entropy* **13**, 1481-1517 (2011).
- ¹⁰⁰P. B. UNDRE, P. W. KHIRADE, S. B. JAGDALE, S. N. HELAMBE et S. C. MEHROTRA, « Dielectric studies on binary mixtures of formamide with ethanolamine using the time domain technique », *Lithuanian Journal of Physics* **51**, Number: 2, 10.3952/physics.v51i2.2016 (2011).
- ¹⁰¹D. CRANE, J. LAGRANDEUR, V. JOVOVIC, M. RANALLI, M. ADLDINGER, E. POLIQUIN, J. DEAN, D. KOSSAKOVSKI, B. MAZAR et C. MARANVILLE, « TEG On-Vehicle Performance and Model Validation and What It Means for Further TEG Development », *Journal of Electronic Materials* **42**, 10.1007/s11664-012-2327-8 (2012).
- ¹⁰²T. J. ABRAHAM, D. R. MACFARLANE et J. M. PRINGLE, « High Seebeck coefficient redox ionic liquid electrolytes for thermal energy harvesting », *Energy & Environmental Science* **6**, 2639-2645 (2013).
- ¹⁰³T. J. ABRAHAM, D. R. MACFARLANE, R. H. BAUGHMAN, L. JIN, N. LI et J. M. PRINGLE, « Towards ionic liquid-based thermoelectrochemical cells for the harvesting of thermal energy », *Electrochimica Acta* **113**, 87-93 (2013).
- ¹⁰⁴M. LYONS, *Physical & Interfacial Electrochemistry*, 2013.

- ¹⁰⁵D. MAGNETTO, « HeatReCar : first light commercial vehicle equipped with a TEG », 29 (2013).
- ¹⁰⁶C. MERLET, B. ROTENBERG, P. A. MADDEN et M. SALANNE, « Computer simulations of ionic liquids at electrochemical interfaces », *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 15781-15792 (2013).
- ¹⁰⁷S. QUOILIN, M. V. D. BROEK, S. DECLAYE, P. DEWALLEF et V. LEMORT, « Techno-economic survey of organic rankine cycle (ORC) systems », *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **22**, 168-186 (2013).
- ¹⁰⁸L. SPRENGER, A. LANGE et S. ODENBACH, « Thermodiffusion in ferrofluids regarding thermomagnetic convection », *Comptes Rendus Mécanique* **341**, 429-437 (2013).
- ¹⁰⁹A. STRANZ, J. KÄHLER, A. WAAG et E. PEINER, « Thermoelectric properties of high-doped silicon from room temperature to 900 K », *Journal of Electronic Materials* **42**, 2381-2387 (2013).
- ¹¹⁰Y. YAMATO, Y. KATAYAMA et T. MIURA, « Effects of the interaction between ionic liquids and redox couples on their reaction entropies », *Journal of The Electrochemical Society* **160**, H309-H314 (2013).
- ¹¹¹M. V. FEDOROV et A. A. KORNYCHEV, « Ionic Liquids at Electrified Interfaces », *Chemical Reviews* **114**, 2978-3036 (2014).
- ¹¹²N. JIAO, T. J. ABRAHAM, D. R. MACFARLANE et J. M. PRINGLE, « Ionic Liquid Electrolytes for Thermal Energy Harvesting Using a Cobalt Redox Couple », *Journal of The Electrochemical Society* **161**, D3061-D3065 (2014).
- ¹¹³S. N. PUNNATHANAM, « A Gibbs-ensemble based technique for Monte Carlo simulation of electric double layer capacitors (EDLC) at constant voltage », *The Journal of chemical physics* **140**, 174110 (2014).
- ¹¹⁴M. A. RAHMAN et M. Z. SAGHIR, « Thermodiffusion or Soret effect : historical review », *International Journal of Heat and Mass Transfer* **73**, Publisher: Pergamon, 693-705 (2014).
- ¹¹⁵P. F. SALAZAR, S. KUMAR et B. A. COLA, « Design and optimization of thermo-electrochemical cells », *Journal of Applied Electrochemistry* **44**, Company: Springer Distributor: Springer Institution: Springer Label: Springer Number: 2 Publisher: Springer Netherlands, 325-336 (2014).
- ¹¹⁶L. SPRENGER, A. LANGE et S. ODENBACH, « Thermodiffusion in concentrated ferrofluids : Experimental and numerical results on magnetic thermodiffusion », *Physics of Fluids* **26**, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4864107> (2014).
- ¹¹⁷L.-D. ZHAO, S.-H. LO, Y. ZHANG, H. SUN, G. TAN, C. UHER, C. WOLVERTON, V. P. DRAVID et M. G. KANATZIDIS, « Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals », *Nature* **508**, 373-377 (2014).
- ¹¹⁸B. ZHONG, Y. ZHANG, W. LI, Z. CHEN, J. CUI, W. LI, Y. XIE, Q. HAO et Q. HE, « High superionic conduction arising from aligned large lamellae and large figure of merit in bulk Cu_{1.94}Al_{0.02}Se », *Applied Physics Letters* **105**, Publisher: AIP Publishing LLC/AIP Publishing, 123902 (2014).

- ¹¹⁹M. BONETTI, S. NAKAMAE, B. T. HUANG, T. J. SALEZ, C. WIERTEL-GASQUET et M. ROGER, « Thermoelectric energy recovery at ionic-liquid/electrode interface », *The Journal of Chemical Physics* **142**, 244708 (2015).
- ¹²⁰D. CABRAL, P. C. HOWLETT, J. M. PRINGLE, XINYI ZHANG et D. MACFARLANE, « Electrochemistry of tris(2,2-bipyridyl) cobalt(II) in ionic liquids and aprotic molecular solvents on glassy carbon and platinum electrodes », *Electrochimica Acta* **180**, 419-426 (2015).
- ¹²¹C. GOUPIL, *Continuum theory and modeling of thermoelectric elements* (John Wiley & Sons, 2015).
- ¹²²Z. HAMPIKIAN, « Récupérer la chaleur des entreprises pour chauffer le territoire urbain : une conception non-linéaire de la fourniture d'énergie à l'épreuve des dynamiques locales. », in (1^{er} juill. 2015), p. 18.
- ¹²³B. T. HUANG, M. ROGER, M. BONETTI, T. J. SALEZ, C. WIERTEL-GASQUET, E. DUBOIS, R. CABREIRA GOMES, G. DEMOUCHY, G. MÉRIGUET, V. PEYRE, M. KOUYATÉ, C. L. FILOMENO, J. DEPEYROT, F. A. TOURINHO, R. PERZYNSKI et S. NAKAMAE, « Thermoelectricity and thermodiffusion in charged colloids », *The Journal of Chemical Physics* **143**, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4927665> (2015).
- ¹²⁴H. KEPPNER, S. UHL, E. LAUX, L. JEANDUPEUX, J. TSCHANZ et T. JOURNOT, « Ionic Liquid-based Thermoelectric Generator : Links between Liquid Data and Generator Characteristics », *Materials Today: Proceedings* **2**, 680-689 (2015).
- ¹²⁵A. A. LEE, D. VELLA, S. PERKIN et A. GORIELY, « Are Room-Temperature Ionic Liquids Dilute Electrolytes ? », *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 159-163 (2015).
- ¹²⁶Y. APERTET et C. GOUPIL, « On the fundamental aspect of the first Kelvin's relation in thermoelectricity », *International Journal of Thermal Sciences* **104**, 225-227 (2016).
- ¹²⁷W. DREYER, C. GUHLKE et R. MÜLLER, « A new perspective on the electron transfer : recovering the butler-volmer equation in non-equilibrium thermodynamics », *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, Publisher: Royal Society of Chemistry, 24966-24983 (2016).
- ¹²⁸S. W. HASAN, S. M. SAID, M. F. M. SABRI, A. S. A. BAKAR, N. A. HASHIM, M. M. I. M. HASNAN, J. M. PRINGLE et D. R. MACFARLANE, « High thermal gradient in thermoelectrochemical cells by insertion of a poly(vinylidene fluoride) membrane », *Scientific Reports* **6**, 1-11 (2016).
- ¹²⁹W. M. HAYNES, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Taylor & Francis, 2016).
- ¹³⁰H. IM, T. KIM, H. SONG, J. CHOI, J. S. PARK, R. OVALLE-ROBLES, H. D. YANG, K. D. KIHM, R. H. BAUGHMAN, H. H. LEE et al., « High-efficiency electrochemical thermal energy harvester using carbon nanotube aerogel sheet electrodes », *Nature communications* **7** (2016).
- ¹³¹E. LAUX, S. UHL, T. JOURNOT, J. BROSSARD, L. JEANDUPEUX et H. KEPPNER, « Aspects of Protonic Ionic Liquid as Electrolyte in Thermoelectric Generators », *Journal of Electronic Materials* **45**, 3383-3389 (2016).

- ¹³²M. A. LAZAR, D. AL-MASRI, D. R. MACFARLANE et J. M. PRINGLE, « Enhanced thermal energy harvesting performance of a cobalt redox couple in ionic liquid–solvent mixtures », *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 1404-1410 (2016).
- ¹³³M. BOUCHER et F. STREIFF, *La chaleur fatale.pdf*, sept. 2017.
- ¹³⁴M. F. DUPONT, D. R. MACFARLANE et J. M. PRINGLE, « Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting – progress and perspectives », *Chemical Communications* **53**, 6288-6302 (2017).
- ¹³⁵C. L. FILOMENO, M. KOUYATÉ, F. COUSIN, G. DEMOUCHEY, E. DUBOIS, L. MICHOT, G. MÉRIGUET, R. PERZYNSKI, V. PEYRE, J. SIRIEIX-PLÉNET et F. A. TOURINHO, « Ionic magnetic fluids in polar solvents with tuned counter-ions », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **431**, 2-7 (2017).
- ¹³⁶Z. HAMPIKIAN, « Distribuer la chaleur fatale des entreprises : la construction dynamique d'un réseau d'énergie décarbonée, entre flux et infrastructure », *Développement durable et territoires. Économie, géographie, politique, droit, sociologie*, Number: Vol. 8, n°2 Publisher: Réseau « Développement durable et territoires fragiles », 10.4000/developpementdurable.11736 (2017).
- ¹³⁷T. KIM, J. S. LEE, G. LEE, H. YOON et J. YOON, « High thermopower of ferri/ferrocyanide redox couple in organic-water solutions », *Nano Energy* **31**, 160-167 (2017).
- ¹³⁸T. SALEZ, « Thermoélectricité dans les liquides ioniques et les ferrofluides », thèse de doct. (Paris Sciences et Lettres, SPEC, 11 oct. 2017).
- ¹³⁹T. J. SALEZ, B. T. HUANG, M. RIETJENS, M. BONETTI, C. WIERTEL-GASQUET, M. ROGER, C. L. FILOMENO, E. DUBOIS, R. PERZYNSKI et S. NAKAMAE, « Can charged colloidal particles increase the thermoelectric energy conversion efficiency ? », *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 9409-9416 (2017).
- ¹⁴⁰L. ZHANG, T. KIM, N. LI, T. J. KANG, J. CHEN, J. M. PRINGLE, M. ZHANG, A. H. KAZIM, S. FANG, C. HAINES, D. AL-MASRI, B. A. COLA, J. M. RAZAL, J. DI, S. BEIRNE, D. R. MACFARLANE, A. GONZALEZ-MARTIN, S. MATHEW, Y. H. KIM, G. WALLACE et R. H. BAUGHMAN, « High Power Density Electrochemical Thermocells for Inexpensively Harvesting Low-Grade Thermal Energy », *Advanced Materials*, 1605652-n/a (2017).
- ¹⁴¹C. CHANG, M. WU, D. HE, Y. PEI, C.-F. WU, X. WU, H. YU, F. ZHU, K. WANG, Y. CHEN, L. HUANG, J.-F. LI, J. HE et L.-D. ZHAO, « 3d charge and 2d phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals », *Science* **360**, Publisher: American Association for the Advancement of Science Section: Report, 778-783 (2018).
- ¹⁴²C. D'AGOSTINO, M. D. MANTLE, C. L. MULLAN, C. HARDACRE et L. F. GLADDEN, « Diffusion, ion pairing and aggregation in 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids studied by ¹h and ¹⁹f PFG NMR : effect of temperature, anion and glucose dissolution », *ChemPhysChem* **19**, 1081-1088 (2018).
- ¹⁴³J. DUAN, G. FENG, B. YU, J. LI, M. CHEN, P. YANG, J. FENG, K. LIU et J. ZHOU, « Aqueous thermogalvanic cells with a high seebeck coefficient for low-grade heat harvest », *Nature Communications* **9**, Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, 1-8 (2018).

- ¹⁴⁴B. HUANG, S. MUY, S. FENG, Y. KATAYAMA, Y.-C. LU, G. CHEN et Y. SHAO-HORN, « Non-covalent interactions in electrochemical reactions and implications in clean energy applications », *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, Publisher: Royal Society of Chemistry, 15680-15686 (2018).
- ¹⁴⁵E. LAUX, S. UHL, L. JEANDUPEUX, P. P. LÓPEZ, P. SANGLARD, E. VANOLI, R. MARTI et H. KEPPNER, « Thermoelectric Generators Based on Ionic Liquids », *Journal of Electronic Materials*, 1-5 (2018).
- ¹⁴⁶M. LI, D. CORTIE, J. LIU, D. R. G. MITCHELL, S. X. DOU et X. WANG, « Ultra-high thermoelectric performance in graphene incorporated cu₂se : role of mismatching phonon modes | request PDF », *Nano Energy* **53**, 993-1002 (2018).
- ¹⁴⁷D. AL-MASRI, M. DUPONT, R. YUNIS, D. R. MACFARLANE et J. M. PRINGLE, « The electrochemistry and performance of cobalt-based redox couples for thermoelectrochemical cells », *Electrochimica Acta* **269**, 714-723 (2018).
- ¹⁴⁸T. J. SALEZ, S. NAKAMAE, R. PERZYNSKI, G. MÉRIGUET, A. CEBERS et M. ROGER, « Thermoelectricity and thermodiffusion in magnetic nanofluids : entropic analysis », *Entropy* **20**, Number: 6 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 405 (2018).
- ¹⁴⁹L. YANG, Z.-G. CHEN, M. S. DARGUSCH et J. ZOU, « High performance thermoelectric materials : progress and their applications », *Advanced Energy Materials* **8**, Publisher: John Wiley & Sons, Ltd, 1701797 (2018).
- ¹⁵⁰K. HARMON, F. JIMENEZ-ANGELES, S. S. LEE, M. BEDZYK, M. OLVERA DE LA CRUZ et P. FENTER, « Mapping the atomistic structure of the electrical double layer with x-ray reflectivity and molecular dynamics », *APS March Meeting Abstracts* **2019**, C47.005 (2019).
- ¹⁵¹A. H. KAZIM et B. A. COLA, « Nanostructured carbon electrodes for increased power density in flow thermo-electrochemical generator heat sinks », *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* **16**, Publisher: American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 10.1115/1.4040819 (2019).
- ¹⁵²H. MA, X. WANG, Y. PENG, H. PENG, M. HU, L. XIAO, G. WANG, J. LU et L. ZHUANG, « Powerful thermogalvanic cells based on a reversible hydrogen electrode and gas-containing electrolytes », *ACS Energy Letters*, Publisher: American Chemical Society, 10.1021/acsenergylett.9b00944 (2019).
- ¹⁵³A. TAHERI, D. R. MACFARLANE, C. POZO-GONZALO et J. M. PRINGLE, « The effect of solvent on the seebeck coefficient and thermocell performance of cobalt bipyridyl and iron ferri/ferrocyanide redox couples », *Australian Journal of Chemistry* **72**, 709 (2019).
- ¹⁵⁴Y. WU, Z. CHEN, P. NAN, F. XIONG, S. LIN, X. ZHANG, Y. CHEN, L. CHEN, B. GE et Y. PEI, « Lattice Strain Advances Thermoelectrics », *Joule* **3**, Publisher: Elsevier, 1276-1288 (2019).

- ¹⁵⁵K. BHATTACHARYA, M. SARKAR, T. J. SALEZ, S. NAKAMAE, G. DEMOUCY, F. COUSIN, E. DUBOIS, L. MICHOT, R. PERZYNSKI et V. PEYRE, « Structural, thermodynamic and thermoelectric properties of maghemite nanoparticles dispersed in ethylammonium nitrate », *ChemEngineering* **4**, Number: 1 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 5 (2020).
- ¹⁵⁶T. BODINEAU, *Modélisation de phénomènes aléatoires : introduction aux chaînes de Markov et aux martingales*, nov. 2020.
- ¹⁵⁷E. J. DICKINSON et A. J. WAIN, « The butler-volmer equation in electrochemical theory : origins, value, and practical application », *Journal of Electroanalytical Chemistry* **872**, Publisher: Elsevier, 114145 (2020).
- ¹⁵⁸W. D. G. GONÇALVES, « Ionic liquids for thermoelectrochemical energy generation », *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **26**, Publisher: Elsevier, 100404 (2020).
- ¹⁵⁹J. c. RIEDL, « Dispersions of nanomagnets in ionic liquids for thermoelectric applications. », thèse de doct. (Sorbonne Université, Laboratoire PHENIX, 2020).
- ¹⁶⁰C. SCHUYLER ANDERSON, *Tellurium*, 2020.
- ¹⁶¹J. WEI, L. YANG, Z. MA, P. SONG, M. ZHANG, J. MA, F. YANG et X. WANG, « Review of current high-ZT thermoelectric materials », *Journal of Materials Science* **55**, 12642-12704 (2020).
- ¹⁶²B. HUANG, K. H. MYINT, Y. WANG, Y. ZHANG, R. R. RAO, J. SUN, S. MUY, Y. KATAYAMA, J. CORCHADO GARCIA, D. FRAGGEDAKIS, J. C. GROSSMAN, M. Z. BAZANT, K. XU, A. P. WILLARD et Y. SHAO-HORN, « Cation-dependent interfacial structures and kinetics for outer-sphere electron-transfer reactions », *The Journal of Physical Chemistry C* **125**, 4397-4411 (2021).
- ¹⁶³V. NANDAL, Q. WEI et K. SEKI, « Insight into the effect of the configuration entropy of additives on the seebeck coefficient », *Physical Chemistry Chemical Physics* **23**, 14803-14810 (2021).
- ¹⁶⁴E. SANI, M. R. MARTINA, T. J. SALEZ, S. NAKAMAE, E. DUBOIS et V. PEYRE, « Multifunctional magnetic nanocolloids for hybrid solar-thermoelectric energy harvesting », *Nanomaterials* **11**, Number: 4 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 1031 (2021).
- ¹⁶⁵A. WÜRGER, « Thermoelectric ratchet effect for charge carriers with hopping dynamics », *Physical Review Letters* **126**, Publisher: American Physical Society, 068001 (2021).
- ¹⁶⁶J. DAILLANT et A. GIBAUD, *X-ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications*, ISSN : 0940-7677 ().
- ¹⁶⁷R. R. DOGONADZE et A. A. KORNYSHEV, *Phenomenological Theory of Polar Systems*, ISBN : 9782220530208, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pssb.2220530205> (visité le 21/05/2021).
- ¹⁶⁸M. HIRAYAMA, N. SONOYAMA, M. ITO, M. MINOURA, D. MORI, A. YAMADA, K. TAMURA, J. MIZUKI et R. KANNO, « Characterization of electrode/electrolyte interface with x-ray reflectometry and epitaxial-film LiMn₂O₄ electrode », *Journal of The Electrochemical Society*, 9.

- ¹⁶⁹G. P. MEISNER, « Advanced thermoelectric materials and generator technology for automotive waste heat at GM », 37.
- ¹⁷⁰VON GR LANDSBERG et L. MANDELSTAM, « Ober die Lichtzerstreuung in Kristallen. », 12.

Annexe A

Annexes

A.1 Coefficient Seebeck thermogalvanique

A.1.1 Protocole expérimental : déroulement typique d'une mesure de coefficient Seebeck thermogalvanique

Un déroulement typique d'une mesure de coefficient Seebeck est présenté figure A.1 : Dans le cas de cet exemple (cobalt dans le carbonate de propylène), les températures

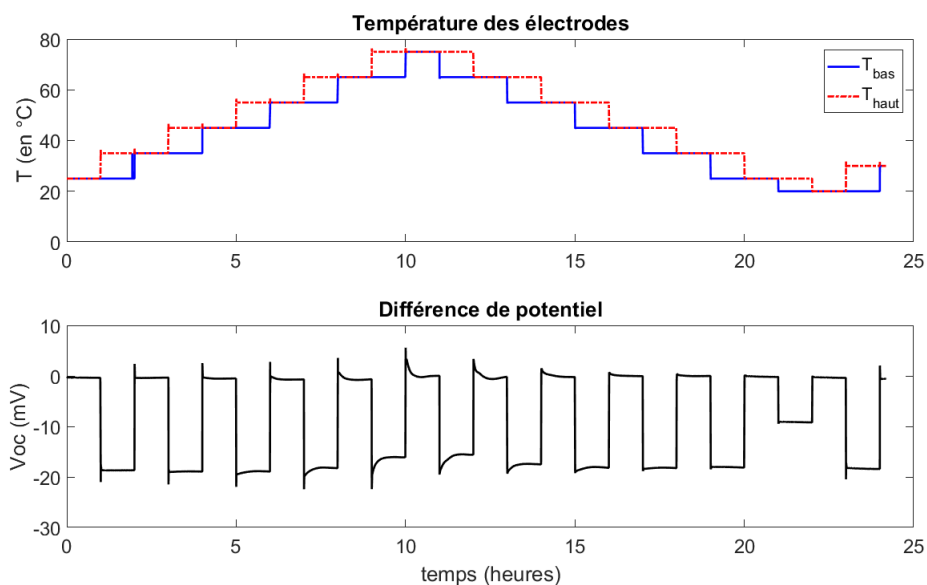


FIGURE A.1 – Exemple de déroulement expérimental de mesure de coefficient Seebeck. Couple rédox de $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dissous à 3mM dans du carbonate de propylène. Chaque palier de température est appliqué pendant une heure.

varient de 20 à 85 ° C, par paliers de 10K. Lorsque la cellule est isotherme, la différence de potentiel est proche de 0mV, et elle augmente lorsque la différence de température est appliquée.

On associe à chaque palier de température une tension stationnaire que l'on mesure

comme la moyenne du signal sur le dernier quart d'heure de la configuration thermique. Les tensions non nulles mesurées lors des configurations isothermes sont qualifiées de "background". Elles peuvent être dues aux surfaces non identiques entre les deux électrodes, ou à des légers décalages de températures (des légères différences de calibration des thermomètres), ou encore à la dérive du nanovoltmètre. Ces tensions de background doivent être retirées des tensions mesurées en configuration non-isotherme pour calculer le coefficient Seebeck : ce qui compte est la tension V induite par l'établissement du gradient de température, c'est à dire la différence entre la configuration avec $\Delta T = 10K$ et la configuration isotherme $\Delta T = 0K$. La soustraction du background s'effectue en prenant la moyenne des tensions mesurées aux configurations isothermes qui précèdent et succèdent la configuration non-isotherme. Par exemple, sur la figure A.1, entre $t=2h$ et $t=5h$ de mesures, les températures appliquées $T_{\text{haut}}/T_{\text{bas}}$ sont dans l'ordre 35/35, 45/35 puis 45/45 ° C. On note les tensions associées respectivement $V(35/35)$, $V(45/35)$ et $V(45/45)$. Le coefficient Seebeck se calcule alors :

$$Se\left(\frac{T_{\text{haut}} + T_{\text{bas}}}{2}\right) = \frac{V(45/35) - \frac{V(45/45) + V(35/35)}{2}}{\Delta T} \quad (\text{A.1})$$

$$Se(40) = \frac{V(45/35) - \frac{V(45/45) + V(35/35)}{2}}{10} \quad (\text{A.2})$$

Pour chaque électrolyte, les coefficients Seebeck à différentes températures sont mesurés plusieurs fois. Pour un même couple rédox + solvant, plusieurs séries sont effectuées en nettoyant la cellule, les électrodes et changeant le liquide entre chaque série.

A.1.2 Résultats détaillés de coefficients Seebeck

Résultats dans l'ordre où les mesures ont été effectuées :

1. Co + formamide : Les mesures sont peu stables dès 45 ° C.

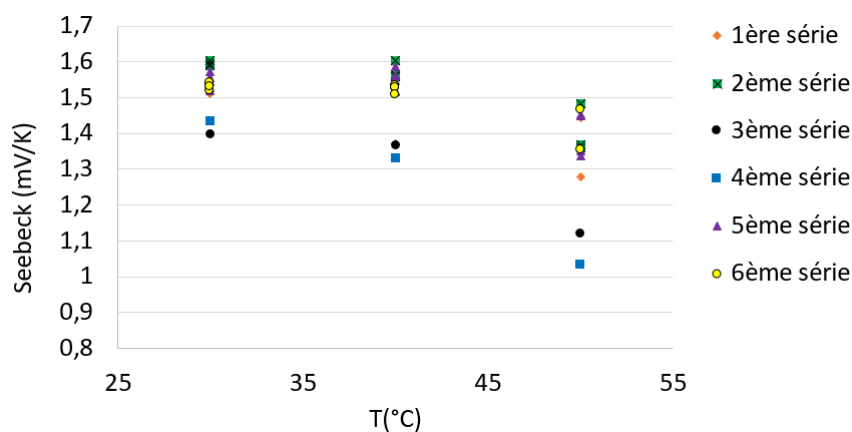


FIGURE A.2 – Coefficient Seebeck du cobalt dans le formamide

2. Co + propylène carbonate : Les mesures sont très stables et les résultats reproductibles, avec des gradients de températures de 10K et de 20K. Le coefficient Seebeck est légèrement croissant avec la température.

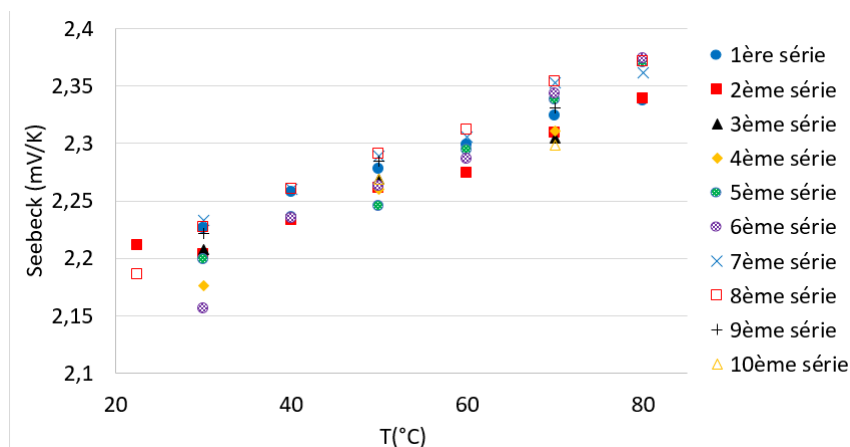


FIGURE A.3 – Coefficient Seebeck du cobalt dans le propylène carbonate

3. Co + éthanol : L'éthanol a une faible température d'ébullition donc les mesures sont effectuées entre 20 ° C et 45 ° C. La grande volatilité de l'éthanol peut entraîner la formation de bulles dans la cellule si l'étanchéité n'est pas parfaite. En pratique, dès 24h après la préparation de la cellule, on peut dans la majorité des cas la formation de bulles qui se traduisent par des instabilités du potentiel. De plus, la très faible viscosité de l'éthanol rend également difficile l'étanchéité de la cellule. Ces difficultés expérimentales entraînent une grande incertitude sur la valeur du coefficient Seebeck de ce couple rédox de cobalt dans l'éthanol.

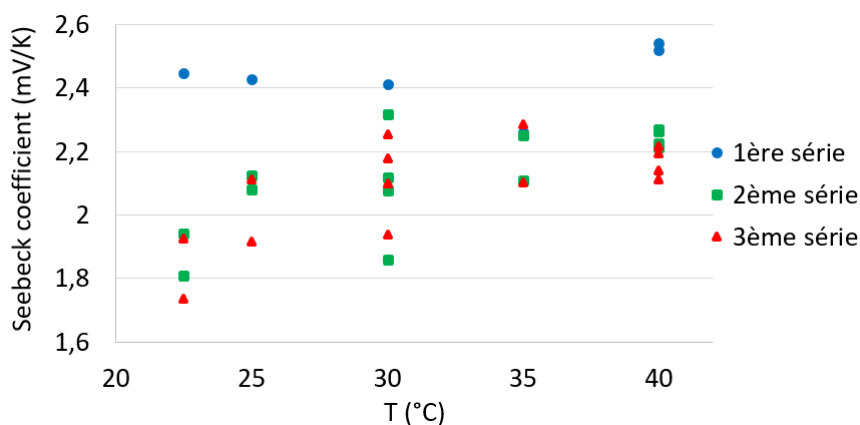


FIGURE A.4 – Coefficient Seebeck du cobalt dans l'éthanol

4. Co + DMSO (diméthylsulfoxyde) : Mise à part la première mesure peu stable, les mesures du coefficient Seebeck sont reproductibles et ne dépendent pas sensiblement de la température entre 20 et 60 ° C.

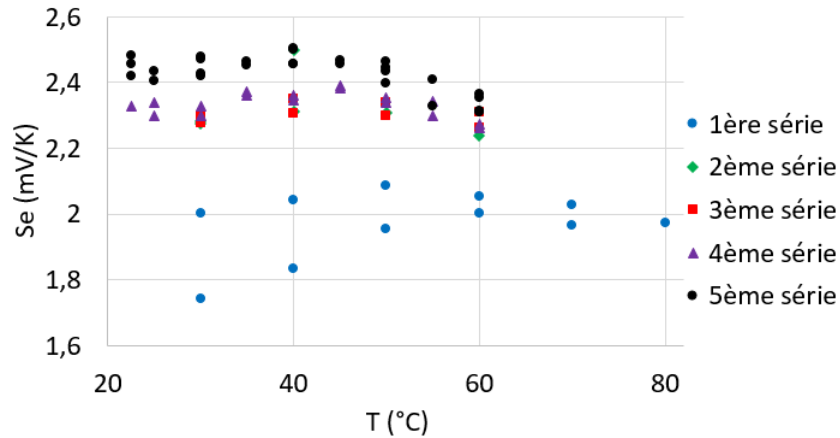


FIGURE A.5 – Coefficient Seebeck du cobalt dans le DMSO

5. Co + acétonitrile : Comme pour l'éthanol, la grande volatilité, faible viscosité et faible température d'ébullition entraînent les mêmes difficultés expérimentales pour la mesure du coefficient Seebeck.

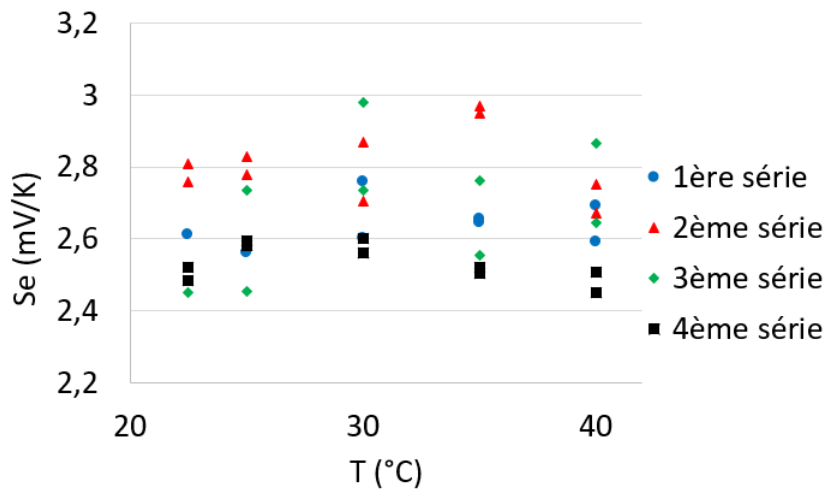


FIGURE A.6 – Coefficient Seebeck du cobalt dans l'acétonitrile

6. Co + méthanol : Les mesures sont reproductibles autour de 2,1 et 2,2 mV/K.

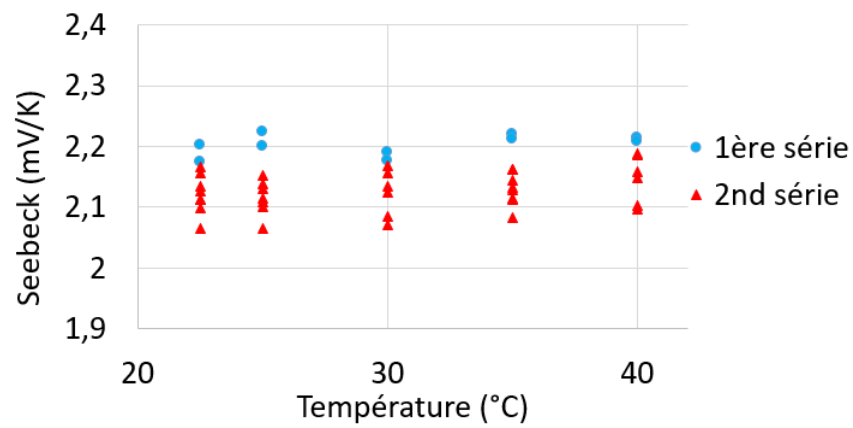
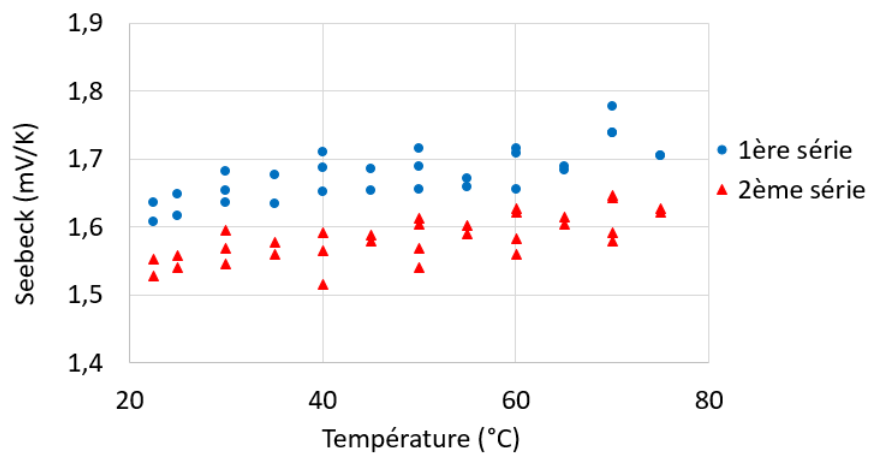


FIGURE A.7 – Coefficient Seebeck du cobalt dans le méthanol

7. Co + EMIM BF₄ :FIGURE A.8 – Coefficient Seebeck du cobalt dans le liquide ionique EMIM BF₄

8. Co + EMIM TFSI : Les mesures sont très stables et reproductibles et établissent le coefficient Seebeck du cobalt dans l'EMIM TFSI à $1,67 \pm 0,1 \text{ mV/K}$

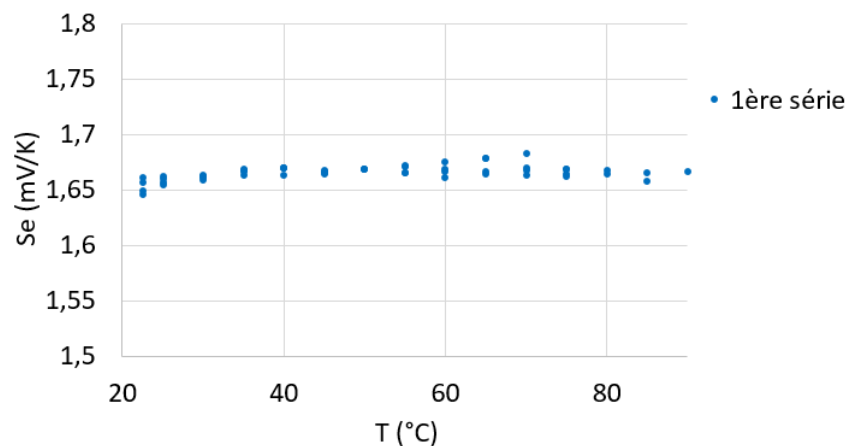


FIGURE A.9 – Coefficient Seebeck du cobalt dans le liquide ionique EMIM TFSI

9. Co + propylène glycol : Les mesures sont stables et reproductibles entre 20 °C et 50 °C. Malgré la faible volatilité et l'importante température d'ébullition de ce solvant, les mesures sont moins stables au delà de 50 °C. Les mesures de potentiel donnent le coefficient Seebeck du cobalt dans le propylène glycol de $1,85 \pm 0,05 \text{ mV/K}$ figure A.10 sur la gamme de température de stabilité du potentiel.

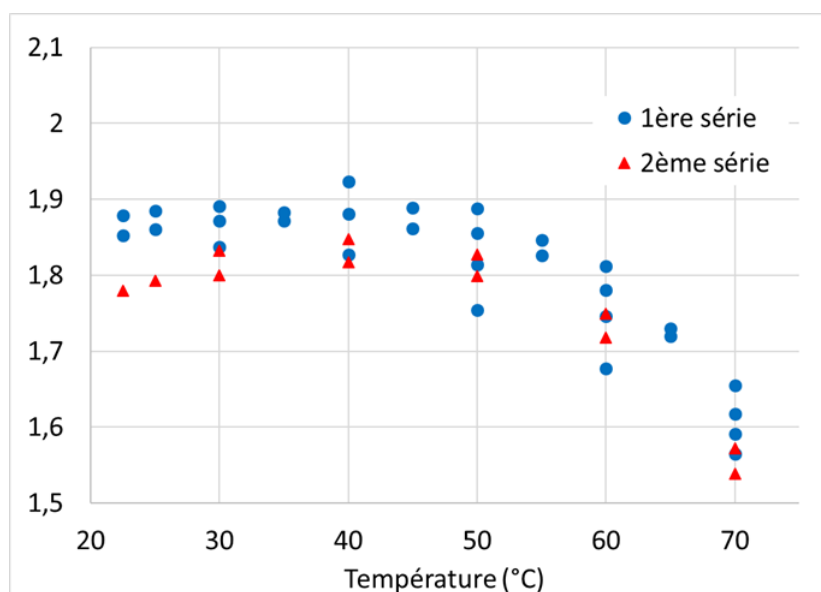


FIGURE A.10 – Coefficient Seebeck du cobalt dans le propylène glycol

10. Co + éthylène glycol : Comme pour le propylène glycol, ce solvant a une température d'ébullition élevée mais dès 50 °C on observe des instabilités du potentiel à plus haute température, et une plus grande dispersion des coefficients Seebeck mesurés.

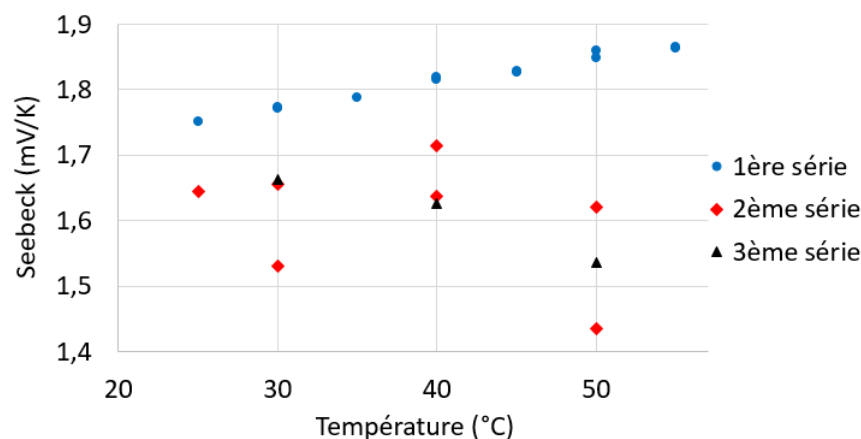


FIGURE A.11 – Coefficient Seebeck du cobalt dans l'éthylène glycol

11. Co + eau : Le $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{TFSI}_2$ et $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{TFSI}_3$ ne sont pas solubles dans l'eau. Pour mesurer le coefficient Seebeck de l'ion cobalt dans l'eau, il est possible de dissoudre les sels $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ et $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Cl}_3$ mais ces sels sont en revanche moins solubles dans la gamme de solvant étudiés ci-dessus. Pour ce sel, B. Huang a mesuré une valeur de $0,95\text{mV/K}$.

A.1.3 Échelles de polarité

L'échelle Z de Kosower En 1951, Brooker et al. sont les premiers à suggérer que certains colorants peuvent être utilisés comme indicateurs de la polarité d'un solvant. Certains sels ont en effet la propriété de changer de couleur selon la polarité du solvant dans lequel ils sont dissous. C'est le solvatochromisme. Kosower choisit en 1958 le colorant test 1-ethyl-4-methoxycarbonylpyridinium iodide. Il mesure dans différents solvants le maximum ν d'absorption en cm^{-1} . Cette valeur est généralement convertie en énergie molaire de transition $h \cdot c \cdot \nu \cdot N_A = Z$ avec c la vitesse de la lumière, h la constante de Planck et N_A le nombre d'Avogadro. Pour ce colorant, l'absorption correspond à l'énergie de transition entre un état fondamental et un état excité de la molécule. Les solvants à la polarité la plus importante ont un effet davantage "stabilisant" sur l'ion dans son état fondamental par rapport à son état excité. Ils tendent alors à décaler le maximum de l'absorption vers des valeurs de longueur d'onde plus faibles (on parle de solvatochromisme négatif pour ce colorant). Les valeurs Z des 28 solvants testés avec ce colorant se situent entre 94.6 pour l'eau et 60.1 pour l'iso-octane.

L'échelle $E_T(30)$ de Reichardt Certains sels ont la propriété de changer de couleur selon la polarité du solvant dans lequel ils sont dissous. C'est le solvatochromisme. En 1963, Dimroth et Reichardt [29] utilisent ce principe à partir du sel de pyridinium-N-phenol-betaine. La mesure du maximum d'absorption aboutit au coefficient noté $E_T(30)$. Ce colorant permet une excellente caractérisation de la polarité des solvants. D'une part, il est soluble dans une gamme très large de solvants. Parmi les 184 échelles dénombrées par Katritzky, c'est celle qui a permis d'évaluer la polarité du plus grand nombre de solvants (384). D'autre part, la gamme de l'énergie de transition $E_T(30)$ varie du simple au double, en allant de 30.9kcal/mol

pour le n-hexane jusqu'à 63.1kcal/mol pour l'eau, le solvant à la polarité la plus élevée. Pour des aspects pratiques, cette échelle est renormalisée par l'équation

$$E_T^N = \frac{E_T(30)(\text{solvant}) - E_T(30)(\text{n-hexane})}{E_T(30)(\text{eau}) - E_T(30)(\text{n-hexane})} \quad (\text{A.3})$$

Reichardt présente successivement en 1966 [29], 1978 [44] et 1994 [60] des tables du coefficient $E_T(30)$ pour un nombre croissant de solvants. Les mesures ont d'ailleurs été étendues depuis les années 2000 aux liquides ioniques [72]. C'est cette échelle qui a été retenue pour évaluer la contribution des interactions des ions avec leur couche de solvation.

Les échelles de donor number DN et acceptor number AN Gutmann et Mayer introduisent en 1975 [38] deux paramètres pour caractériser les propriétés électrophiles (acceptor number AN) et nucléophiles (donor number DN) des solvants. Le paramètre AN est mesuré par la technique du déplacement chimique par résonance magnétique nucléaire (RMN), appliquée au noyau de phosphore ^{31}P de la molécule de triéthylphosphine oxide Et_3PO [37]. Les liaisons de coordination entre l'atome d'oxygène et le solvant induisent une modification de la liaison PO et une modification des niveaux d'énergie magnétique du noyau de phosphore central accessible par RMN. Le paramètre DN d'un solvant est mesuré à partir de l'enthalpie créée par l'interaction entre la molécule de pentachlorure d'antimoine SbCl_5 et le solvant. Cette enthalpie peut-être mesurée par calorimétrie. Ces paramètres DN et AN permettent de caractériser de nombreux phénomènes chimiques à l'oeuvre, notamment la capacité à dissoudre des cations pour l'AN, des anions pour le DN.

Les paramètres π^* , α et β de Kamlet-Taft Kamlet, Taft et al.[41] construisent 3 échelles complémentaires π^* , α et β à partir de comparaison de mesures solvatochromiques pour distinguer empiriquement 3 phénomènes chimiques à l'oeuvre dans les solvants. α est l'échelle de l'acidité HBD (hydrogen bond donor) du solvant [40], β celle de la basicité HBA (hydrogen bond acceptor) [39] et π^* caractérise polarité/polarisabilité du solvant [41]. D'après leur travaux, une grande gamme de paramètres chimiques X dépendant des solvants peut s'écrire empiriquement comme combinaison linéaire de ces trois paramètres :

$$X = X_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^*$$

X peut notamment être une énergie libre de solvation, une vitesse de réaction, des propriétés spectroscopiques, des équilibres chimiques,...

Selon les méthodes, les échelles, les auteurs, la polarité d'un solvant ne représente pas exactement la même propriété chimique du solvant. Il existe néanmoins d'importantes corrélations entre toutes ces échelles. Par exemple, quelque soit l'échelle de polarité, l'eau reste toujours un des solvants à la plus grande polarité et le n-hexane à la plus faible. Le paramètre α et β de Kamlet et Taft sont respectivement corrélés aux paramètres de Gutmann d'acceptor number et de donor number ([50]). De même, l'acceptor number est corrélé au coefficient Z de Kosowers et aux coefficients E_T^N de Dimroth-Reichardt.

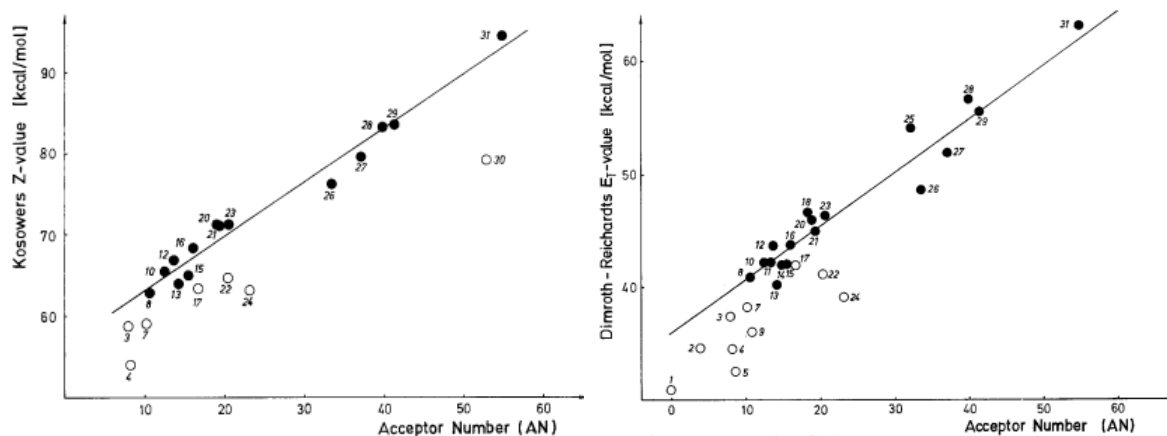


FIGURE A.12 – Corrélation linéaire entre l'acceptor number AN , le coefficient Z de Kosowers et le coefficient E_T^N de Dimroth-Reichardt. Reproduit de [37]

A.1.4 Mesure de la puissance

La figure A.13 montre un exemple de mesure de puissance.

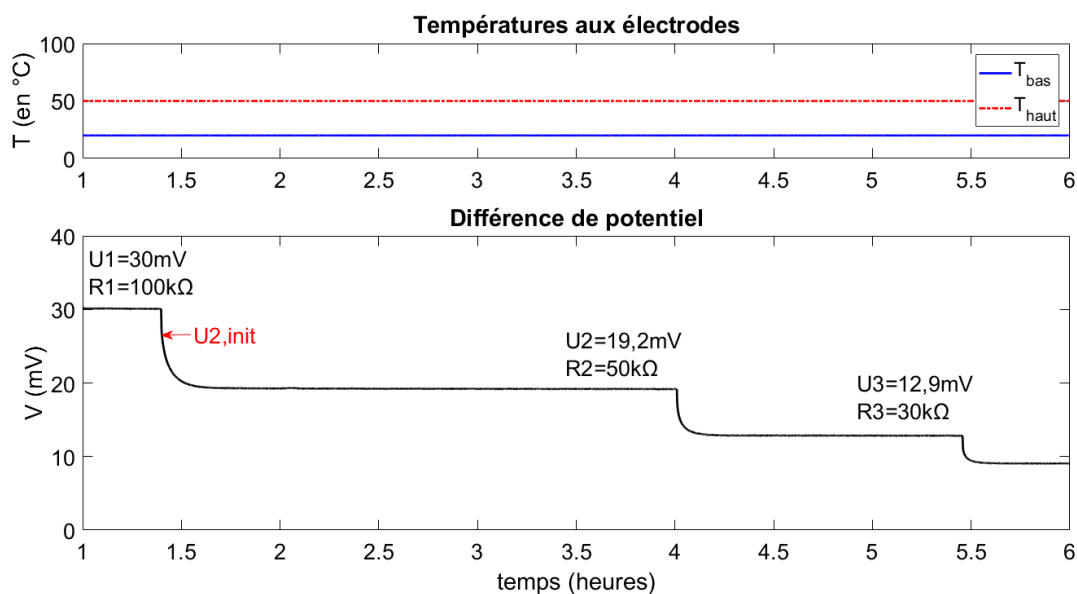


FIGURE A.13 – Exemple de données expérimentales en configuration de mesure de puissance. 3mM de $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dissous dans le PC. $T_{\text{haut}}=50^\circ\text{C}$ et $T_{\text{bas}}=20^\circ\text{C}$. Résistances appliquées entre les électrodes successives de 100, 50 et 30 k Ω

Expérimentalement, on trace les caractéristiques courant-tension en partant de V_{oc} et de la situation de circuit ouvert puis en prenant des points (U, I) en connectant des résistances décroissantes. A chaque fois que l'équilibre est atteint (tension U constante pour une résistance donnée), et que l'on diminue la résistance, on observe une discontinuité de la tension (ou décroissance très rapide) au moment où la résistance est changée, puis une décroissance semblable à une décroissance exponentielle de la tension jusqu'à atteindre sa

nouvelle tension d'équilibre.

Ce comportement est en fait prédit par le modèle présenté au chapitre 2.5. On a vu pour ce modèle comment trouver la tension U et le courant I d'équilibre pour une charge résistive fixée connectant les deux électrodes. Nous pouvons étudier ce qu'il se passe dans le cas hors-équilibre. Nous partons d'une condition d'équilibre 1 où une résistance R_1 relie l'anode et la cathode et la tension U_1 et le courant I_1 vérifient le système d'équation :

$$\begin{cases} V_{oc} - U_1 = \frac{2R(T_a+T_c)}{F} \left(\operatorname{argsinh} \left(\frac{I_1}{SkF\sqrt{C^2-\Delta C^2}} \right) + \operatorname{argsinh} \left(\frac{\Delta C}{\sqrt{C^2-\Delta C^2}} \right) \right) \\ U_1 = R_1 \cdot I_1 \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

$$\text{Avec } \Delta C = \frac{LI_1}{FSD}.$$

Que se passe-t-il alors si l'on change la résistance, en la réduisant par exemple d'une valeur R_1 à une valeur $R_2 < R_1$? La relation de Butler-Volmer reste valable, ainsi que la relation entre la tension et le courant qui en découle. Cependant, si les courants et tension peuvent instantanément changer au moment où l'on change la résistance pour devenir $U_{2,init}$ et $I_{2,init}$, ce n'est pas le cas du courant ionique dans l'électrolyte qui reste relié au gradient de concentration établi à l'équilibre atteint pour la résistance R_1 . Le courant $I_{2,init}$ et $U_{2,init}$ vérifient alors le système

$$\begin{cases} V_{oc} - U_{2,init} = \frac{2R(T_a+T_c)}{F} \left(\operatorname{argsinh} \left(\frac{I_{2,init}}{SkF\sqrt{C^2-\Delta C^2}} \right) + \operatorname{argsinh} \left(\frac{\Delta C}{\sqrt{C^2-\Delta C^2}} \right) \right) \\ U_{2,init} = R_2 \cdot I_{2,init} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{avec } \Delta C = \frac{LI_1}{FSD}$$

On peut alors réécrire la première équation qui relie la tension initiale au moment du changement de résistance à la valeur de la résistance, en remplaçant le courant par la tension divisée par la résistance :

$$U_{2,init} + \frac{2R(T_a + T_c)}{F} \operatorname{argsinh} \left(\frac{U_{2,init}}{R_2 SkF \sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right) = V_{oc} - \frac{2R(T_a + T_c)}{F} \operatorname{argsinh} \left(\frac{\Delta C}{\sqrt{C^2 - \Delta C^2}} \right) \quad (\text{A.6})$$

Immédiatement avant et après le changement de résistance, la partie droite de cette égalité ne change pas. En revanche, la diminution de la valeur de la résistance de R_1 à R_2 entraîne également immédiatement une diminution de la tension de U_1 à $U_{2,init}$.

Une fois le changement de résistance effectué, le courant ionique (diffusion des ions du couple rédox) est inférieur au courant électrique. Par diffusion, le gradient de concentration va petit à petit augmenter pour atteindre à l'équilibre l'égalité avec le courant électrique. Cette augmentation du courant ionique s'accompagne d'une augmentation de ΔC . Le second terme de l'équation A.6 diminue donc. Cette diminution entraîne alors une seconde diminution de la tension, qui passe progressivement de $U_{2,init}$ à $U_2 < U_{2,init}$.

On retrouve bien dans ce modèle les résultats expérimentaux observés aux moments des changements de résistances : d'abord une discontinuité de la tension qui diminue au

moment du changement, puis une diminution continue qui suit l'augmentation progressive du courant ionique dans l'électrolyte pour arriver à en régime permanent où le gradient de concentration dans l'électrolyte est établi.

A.2 Ferrofluides à base de liquides ioniques

A.2.1 Détermination expérimentale des coefficients Seebeck initial et Seebeck stationnaire apparent

De la même façon que pour l'étude du coefficient Seebeck du rédox de Cobalt dans différents solvants, le coefficient Seebeck de ferrofluides se mesure en appliquant des paliers de température comme sur l'exemple présenté figure A.14. L'hypothèse a été faite dans les trois cas que l'ajout de nanoparticules ne modifie pas le terme thermogalvanique $-\Delta S_{rc}^o/e$ mais seulement le second terme thermodiffusif.

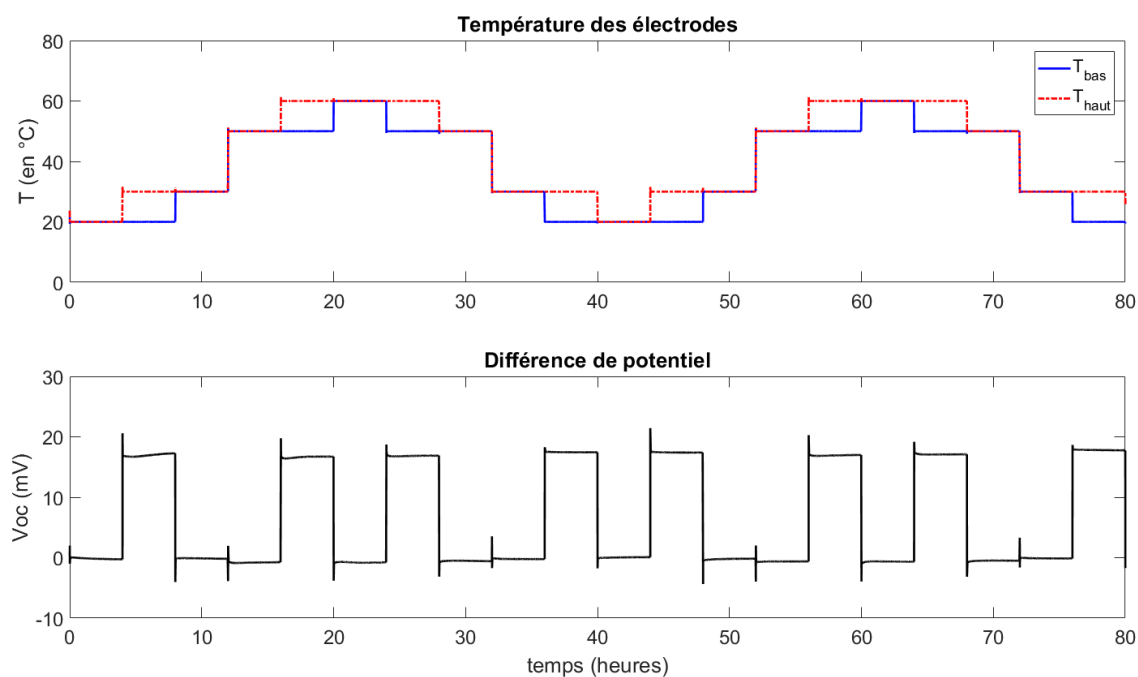


FIGURE A.14 – Séquence d'application de températures pour déterminer le coefficient Seebeck : exemple d'une mesure pour le liquide EMI-TFSI + 10mM $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ + 1% de fraction volumique de NPs coating PAC6

Dans cet exemple, chaque configuration de température est appliquée pendant 4 heures. Pour limiter le temps de mesure (les mesures ne doivent pas excéder quelques jours pour conserver le même électrolyte, les mêmes électrodes entre le début et la fin de la mesure), on n'applique pas l'ensemble des différentes gammes de température entre 20 et 80 °C (contrairement aux mesures du chapitre 3). Dans cet exemple, les configurations de température appliquées sont 20/20, 30/20 et 30/30 °C pour déterminer le coefficient Seebeck à 25 °C ainsi que 50/50, 60/50 et 60/60 pour Se à 55 °C.

La figure A.15 montre un focus de la figure A.14 sur les tensions mesurées entre 34 et 45h.

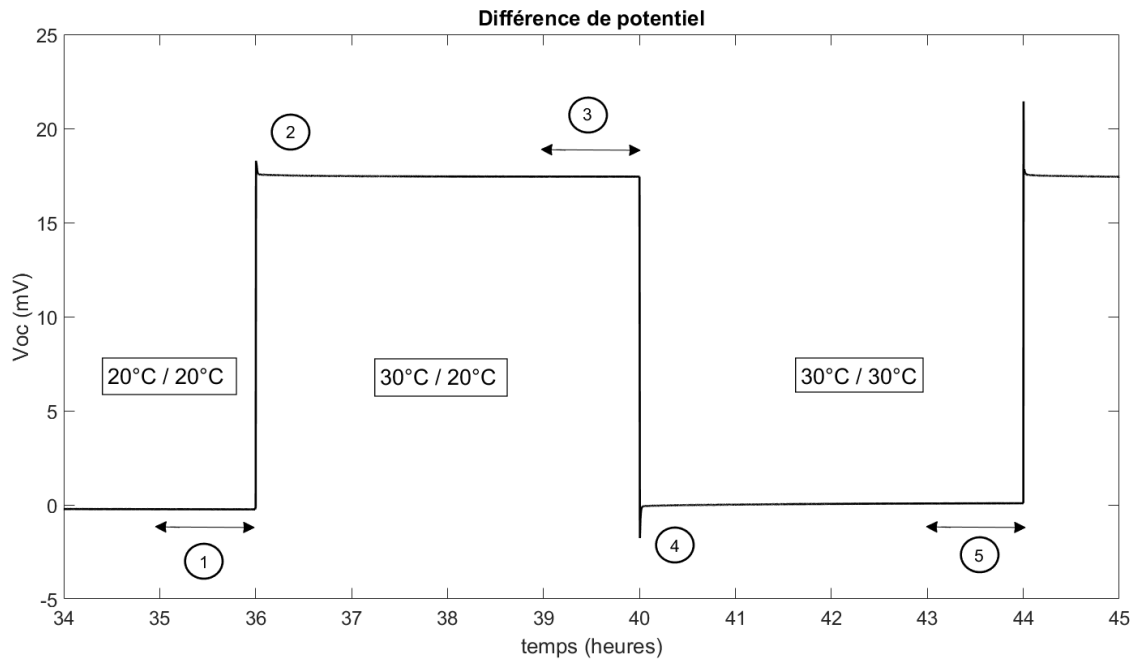


FIGURE A.15 – Tensions mesurées entre 34 et 45h pour l'exemple A.14 successivement dans des configurations de températures

Les tensions de l'état stationnaire des trois configurations différentes de températures $T_{\text{haut}}/T_{\text{bas}}$ sont les points 1, 3 et 5, respectivement aux configurations 20/20, 30/20 et 30/30. Ces tensions sont mesurées en moyennant l'ensemble des valeurs de tensions à la dernière des 4 heures de mesure. Les tensions initiales (points 2 et 4) sont prises ponctuellement dès que la température appliquée s'est stabilisée et reste entre $\pm 5\text{mK}$. Cela arrive entre 2 et 3 minutes après l'application de la température.

À partir de ces points, on peut déterminer le coefficient initial Se^{ini} d'une part quand on passe du point 1 au 2, mais également du point 3 au 4 ou une différence de tension opposée est attendue. Ainsi, on détermine le coefficient Seebeck initial à 25°C , pour une différence de température $\Delta T = 10$, et avec V_i le potentiel mesuré au point i de la figure A.15 :

$$\text{Se}^{\text{ini}} = -\frac{1}{2} \frac{(V_2 - V_1) - (V_4 - V_3)}{10} \quad (\text{A.7})$$

Le coefficient Seebeck stationnaire apparent est calculé de manière identique que dans le chapitre 3 :

$$\text{Se}^{\text{stat,app}} = -\frac{V_3 - \frac{V_1 + V_5}{2}}{10} \quad (\text{A.8})$$

A.2.2 Conductivité des ferrofluides en fonction de la température

La conductivité électrique du FF-SBMIM a été mesurée à la température du laboratoire.

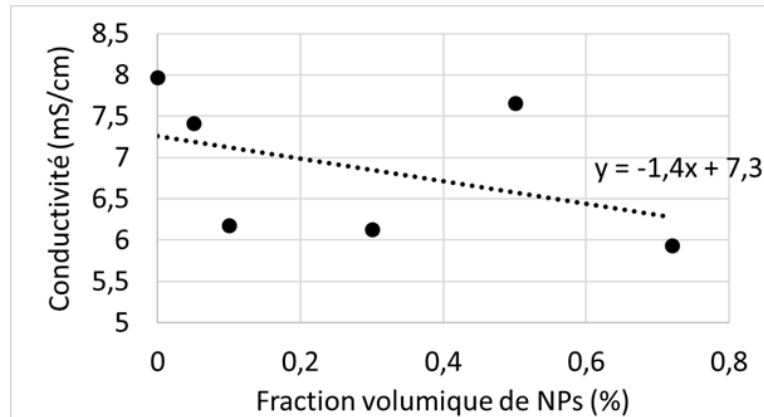


FIGURE A.16 – Conductivité du ferrofluide FF-SBMIM en fonction de la fraction volumique de NPs. Mesuré à la température du laboratoire, estimée à $23,5^{\circ}\text{C}$

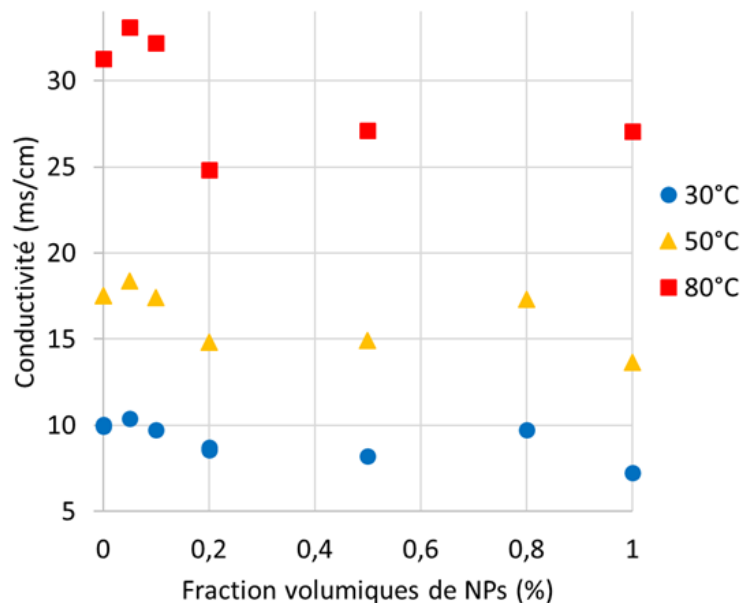


FIGURE A.17 – Conductivité du ferrofluide FF-PAC₆ en fonction de la fraction volumique de NPs. Mesuré à 30, 50 et 80°C

Dans tous les cas, la conductivité est légèrement décroissante avec la concentration en nanoparticules ajoutées. En traçant la conductivité du liquide ionique sans nanoparticules en fonction de la température pour le second ferrofluide (figure A.17), on peut estimer la température du laboratoire pour laquelle on a mesuré la conductivité du premier ferrofluide. Et cette température est de $23,5^{\circ}$.

A.3 Méthode de Lekner-Sperb

Quitte à renormaliser, on peut considérer la cellule comme étant cubique de côté de longueur 1 pour simplifier les expressions.

Pour des conditions 2D-périodiques en x et y et une cellule électriquement neutre, l'énergie d'interaction électrostatique entre deux atomes i et j de charge respective q_i et q_j séparés d'un vecteur $\vec{r}_{ij} = x \cdot \vec{u}_x + y \cdot \vec{u}_y + z \cdot \vec{u}_z$ peut s'écrire sous la forme :

$$E = \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0} \nu_L(x, y, z) \quad (\text{A.9})$$

avec

$$\nu_L(x, y, z) = C - \ln(\cosh(2\pi x) - \cos(2\pi y)) + s_L(x, y, z) \quad (\text{A.10})$$

C est une constance dont on peut ne pas tenir compte sans perte de généralité (l'énergie du système étant elle même définie à une constante près).

s_L est une série sur deux entiers :

$$4 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} \cos(2\pi l x) \cdot \sum_{m=-\infty}^{\infty} K_0 \left(2\pi l \sqrt{(y+m)^2 + z^2} \right) \quad (\text{A.11})$$

Avec K_0 la fonction de Bessel de seconde espèce d'ordre 0. Pour $\rho = \sqrt{(y+m)^2 + z^2}$ suffisamment grand, typiquement $\rho > 1/3$, la série converge très rapidement, la fonction de Bessel étant exponentiellement décroissante. Cependant, K_0 diverge quand $\rho \rightarrow 0$ et la convergence est lente. Spurb exprime alors ce terme en effectuant la transformation suivante :

$$4 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} \cos(2\pi l x) \cdot K_0(2\pi l \rho) = 2\ln\left(\frac{\rho}{2}\right) + G_S(x, \rho) \quad (\text{A.12})$$

Avec

$$G_S(x, \rho) = \frac{1}{\sqrt{x^2 + \rho^2}} - \Psi(1+x) - \Psi(1-x) + \sum_{l=1}^{\infty} \binom{-1/2}{l} \cdot \rho^{2l} \cdot (Z(2l+1, 1+x) + Z(2l+1, 1-x)) \quad (\text{A.13})$$

Avec Ψ la fonction digamma et Z la fonction zêta de Hurwitz. Cette série converge très rapidement pour $x < 1/2$. Par symétrie du système (également visible dans l'expression A.12), $G_S(x, \rho) = G_S(1-x, \rho)$, on peut toujours se ramener au cas $x < 1/2$ quitte à faire la transformation $x \rightarrow 1-x$. Cette expression est utilisée pour $\rho < 1/3$.

Enfin, il faut ajouter le terme d'interaction entre un atome i et toutes ses images périodiques :

$$E_{ii} = \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \hat{Q}_0 \quad (\text{A.14})$$

Avec

$$\hat{Q}_0 = 4 \sum_{l,m=1}^{\infty} K_0(2\pi l m) + \gamma - \ln(4\pi) \approx -1,95013 \quad (\text{A.15})$$

Annexe B

Liste des acronymes

BF₄⁻ : Anion tetrafluoroborate

Br⁻ : Anion bromure

CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergie Alternatives

Cit³⁻ : Anion citrate

Co(bpy)₃^{3+/2+} : Couple rédox du cobalt tris(bipyridine)

DMSO : Diméthylsulfoxyde

EG : Solvant éthylène glycol

EMI⁺ : Cation 1-Ethyl-3-methylimidazolium

EMI-BF₄ : Liquide ionique 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

EMI-TFSI : Liquide ionique 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

EtOH : Solvant éthanol

FA : Solvant formamide

Fe(CN)₆^{3-/4-} : Couple rédox du ferrocyanure

FRS : Forced Raileigh Scattering

γ-Fe₂O₃ : Maghémite

FF-PAC₆ : Ferrofluide à base d'EMI-TFSI avec coating PAC₆MIM[±] et contre-ion Br⁻

FF-SBMIM : Ferrofluide à base d'EMI-TFSI avec coating SBMIM[±] et contre-ion TFSI⁻

MAGENTA : MAGnetic nanoparticle based liquid ENergy materials for Thermoelectric device Applications

MeCN : Solvant acétonitrile

MeOH : Solvant méthanol

MIT : Massachusetts Institute of Technology

Na⁺ : Anion sodium

NEA : Nitrate d'éthylammonium

NP : Nanoparticule

ORC : Machine à cycle organique de Rankine, ou en anglais Organic Rankine Cycle

PAC₆MIM[±] : Zwitterion 1-Methyl-3-(hexylphosphonate)imidazolium

PC : Carbonate de propylène, en anglais propylene carbonate

PF₆⁻ : Anion hexafluorophosphate

PHENIX : Laboratoire PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux

PG : Solvant propylène glycol

RX : Rayons X

SBMIM[±] : Zwitterion deprotonated 1-(4-Sulfobutyl)-3-methylimidazolium

SIXS : Ligne de lumière Surface Interface X-ray Scattering

SPEC : Service de Physique de l'État Condensé

SOLEIL : Synchrotron Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE

SPHYNX : Systèmes Physiques Hors-équilibres hYdrodynamiques éNergie et complexité

TBuA⁺ : Cation tétrabutylammonium

TFSI⁻ : Anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

Titre : Thermoélectricité dans les solvants, liquides ioniques et ferrofluides

Mots clés : Coefficient Seebeck, thermoélectricité, liquides ioniques, ferrofluides, entropie standard de réaction, entropie de transfert

Résumé : Pouvoir récupérer la chaleur perdue et la transformer en énergie exploitable est devenu un enjeu primordial pour relever le défi énergétique. Des dispositifs basés sur des cellules thermoélectrochimiques liquides ont récemment montré des résultats prometteurs. Ce travail étudie d'abord le comportement de sels rédox de métaux de transition tels que le $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ dissous dans différents solvants. Le coefficient Seebeck associé est fortement influencé par leur couche de solvatation allant de 1 à 3 mV/K. Ce phénomène est étudié par spectroscopie Raman et analysé en termes de polarité du solvant. Dans des suspensions colloïdales telles que des ferrofluides, la présence de nanoparticules modifie le coefficient Seebeck du fait de leur importante entropie de transfert d'Eastman grâce à la

thermodiffusion (ou effet Soret). Nous étudions les propriétés thermoélectriques de ferrofluides à base de liquides ioniques nouvellement développés. Des observations expérimentales suggèrent l'apparition d'une adsorption de nanoparticules à la surface d'électrodes qui modifie significativement les propriétés thermoélectriques de ces solutions. Cet effet est étudié par réflectivité des rayons X. Enfin, dans les liquides ioniques, en l'absence de réactions électrochimiques, un gradient de température ou une tension induisent la formation d'une double couche ionique à l'interface électrode/électrolyte et forment ainsi un supercondensateur. Un tel dispositif est étudié par une simulation de Monte-Carlo et comparé à des résultats expérimentaux.

Title : Thermoelectricity in solvents, ionic liquids and ferrofluids

Keywords : Seebeck coefficient, thermoelectricity, ionic liquids, ferrofluids, standard entropy of reaction, entropy of transfer

Abstract : In the context of energy consumption control, waste heat harvesting has become a huge challenge. Devices based on thermoelectrochemical liquid cells have recently shown interesting perspectives. This work first studies the thermogalvanic effect of transition metal redox salts such as $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ in various solvents. The associated Seebeck coefficient is strongly affected by its solvation shell ranging from 1 to 3 mV/K. This phenomena has been investigated through Raman spectroscopy and also analysed in terms of solvent polarity. In colloidal suspensions such as ferrofluids, the Seebeck coefficient of the solution is known to depend on the presence of nanoparticles due to their high Eastman entropy of transfer through the

thermoelectro-diffusion effect (modified Soret effect). We studied the thermoelectric properties of newly developed ionic liquid based ferrofluids. Experimental observations suggest a nanoparticle adsorption at the electrodes surface to strongly influence the thermoelectric properties of these solutions. Such effect is explored experimentally using X-ray reflectivity. Lastly, in ionic liquids without electrochemical reactions, a temperature gradient or voltage induces ionic double-layers at electrode/electrolyte interface and form EDL capacitors. Such devices are studied by a Monte-Carlo simulation and compared with experimental results.

