



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR
BELKAID - TLEMEN**

MÉMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Option : Physique des polymères

Par :

Benkhelifa Ahlam

Sur le thème

Contribution à l'étude théorique des propriétés thermoélectriques des polymères conducteurs

Soutenu publiquement le 01/07/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

KHALDI Smaïn	Professeur	Université de Tlemcen	Président
BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
HAMOUNI Mohammed	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), au département de physique, à la Faculté des sciences, de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Mohammed HAMMOUNI, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir assuré la direction de ce mémoire et ma profonde gratitude pour sa modestie, son aide précieuse et ses conseils judicieux.

Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur Smain KHALDI, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Sa présence m'honore.

J'exprime ma gratitude envers Monsieur Abdelhak BOUSSAID, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury et avoir évalué ce travail.

Avec toute mon affection que j'exprime ma profonde reconnaissance envers mes parents, mes sœurs et mes proches qui m'ont supporté tout au long de ce travail et m'ont soutenu dans les moments les plus difficiles.

Je remercie très sincèrement ma très chère amie HADJAM Fatima Zohra pour sa vraie amitié, leur soutien inconditionnel et leur encouragement

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous les enseignants qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents pour leurs amour, leurs sacrifices, leurs

Encouragement. Que dieu vous garde.

Mes chères sœurs pour leurs soutiens.

Mes petits frères : Mohamed Odai et Boumedienne Kosai

Mes fidèles amies et toute ma famille.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Concepts généraux	
Introduction	4
1. Généralités sur les polymères conducteurs	4
1.1. Découverte des polymères conducteurs.....	4
1.2. Les grandes familles des polymères conducteurs	4
1.2.1. Les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI)	5
1.2.1.1. Dopage des polymères conducteurs	5
a. Dopage chimique.....	7
b. Dopage électrochimique.....	7
1.2.2. Les polymères conducteurs composites (CPC)	8
1.3. Application des polymères conducteurs	10
2. Généralités sur La thermoélectricité	11
2.1. Historique	11
2.2. Description des effets thermoélectriques	12
2.2.1. Effet Seebeck	12
2.2.2. Effet Peltier	13
2.2.3. Effet Thomson	14
2.3. Couplage des effets thermoélectrique (relations de kelvin)	14
2.4. Caractéristique des matériaux thermoélectriques	15
2.5. Optimisation des matériaux thermoélectrique	17
2.5.1. Diminution de La conductivité thermique	17
2.5.2. Optimisation du facteur de puissance	17
2.6. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique	17
2.7. L'intérêt des polymères pour la thermoélectricité	18
Références bibliographiques	21
Chapitre II : Matériaux étudiés et formalismes mathématiques	
Introduction	24
1. Matériaux utilisés	24
1.1. Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)	24

1.1.1. Polymérisation de PEDOT	25
b. Polymérisation chimique oxydative.....	25
a. Polymérisation électrochimique	26
1.2. Poly (styrène sulfonate) de sodium PSS	27
1.3. Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) : poly (styrène sulfonate) de sodium (PEDOT : PSS)	27
1.3.1. Dopage secondaire de (PEDOT : PSS)	28
1.4. Le diméthylsulfoxyde (DMSO)	29
1.5. L'éthylène glycol (EG)	29
1.6. Différentes formulations du (PEDOT : PSS)	30
2. Critères de performance des matériaux.....	30
2.1. Propriétés électrique de PEDOT	30
2.2. Equations de base	30
2.3. Paramètres de facteur de mérite	31
2.3.1. La conductivité électrique	31
2.3.2. Le coefficient de Seebeck	32
2.3.3. La conductivité thermique.....	33
2.4. Rendement maximal d'un générateur thermoélectrique	34
2.5. Coefficient de performance maximal COP	35
Références bibliographiques	37
Chapitre III : Résultats et discussions	
Introduction	40
1. Etude de facteur de mérite ZT.....	40
1.1. La conductivité électrique de (PEDOT : PSS)	40
1.2. Le coefficient de Seebeck de (PEDOT : PSS)	41
1.3. La conductivité thermique de (PEDOT : PSS)	43
1.4. Le facteur de mérite en fonction de la température	44
2. Le rendement maximal d'un module thermoélectrique à base de (PEDOT : PSS) ..	45
3. L'intensité de courant optimale	46
4. Effet de la concentration des porteurs de charges.....	47
4.1. La conductivité électrique en fonction et de la concentration des porteurs de charges	47

4.2. Le coefficient de Seebeck en fonction et de la concentration des porteurs de charges	48
5. Facteur de puissance de PEDOT : PSS en fonction de la concentration des porteurs de charges	49
Conclusion générale et perspectives	51

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure I. 1 : Chaîne principale d'un polymère conjugué	5
Figure I. 2 : Représentation schématique du processus de la charge et de la décharge d'un polymère conducteur dans le cas du dopage de type p et n	6
Figure I. 3 : Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé (b) polymère conjugué dopé	7
Figure I. 4 : Conductivité électrique de matériaux classiques et de divers PCI	8
Figure I. 5 : Représentation schématique d'un polymère conducteur extrinsèque	9
Figure I. 6 : Conductivité électrique d'un polymère conducteur en fonction de la fraction volumique des inclusions conductrice	9
Figure I. 7 : Description de la dispersion des particules dans la matrice polymère : (a) $\Phi < \Phi_c$, (b) $\Phi = \Phi_c$ et (c) $\Phi > \Phi_c$	10
Figure I. 8 : Schéma de principe de l'effet Seebeck pour un thermocouple	12
Figure I. 9 : Schéma de principe de l'effet Peltier	13
Figure I. 10 : Schéma de principe de l'effet Thomson dans les deux cas absorption et dégagement de chaleur	14
Figure I. 11 : Variations du coefficient de Seebeck S, de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique totale K, ainsi que du facteur de mérite ZT en fonction de la concentration de porteurs des charges n à température ambiante (300 K)	16
Figure I. 12 : Module thermoélectrique connecté électriquement en série et thermiquement en parallèle	18
Figure I. 13 : Schéma descriptif du principe d'un couple p-n utilisé pour la réfrigération thermoélectrique	18
Figure II. 1 : Structures moléculaires de (a) poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), (b) Tosylate (Tos) et (c) poly (styrène sulfonate) (PSS)	25
Figure II. 2 : Représentation schématique de la polymérisation chimique oxydative de l'EDOT	25
Figure II. 3 : Etapes d'oxydation chimique de l'EDOT en PEDOT	26
Figure II. 4 : Motif élémentaire du poly (styrène sulfonate) de sodium	27
Figure II. 5 : Structure moléculaire de (PEDOT : PSS)	28
Figure II. 6 : Changement morphologique de film (PEDOT : PSS) après l'ajout de l'éthylène glycol (EG)	29
Figure III. 1 : Conductivité électrique de (PEDOT : PSS), de (PEDOT : PSS +EG) et de (PEDOT : PSS+DMSO) en fonction de la température	40

Figure III. 2 : Coefficient de Seebeck de (PEDOT : PSS) en fonction de la température sans dopage secondaire	42
Figure III. 3 : Coefficient de Seebeck de (PEDOT : PSS) en fonction de la température après le dopage secondaire par les deux solvants l'EG et DMSO	43
Figure III. 4 : Conductivité thermique de (PEDOT : PSS) en fonction de la température	44
Figure III. 5 : Facteur de mérite de PEDOT : PSS en fonction de la température	44
Figure III. 6 : Rendement maximal d'un module thermoélectrique en fonction de facteur de mérite ZT	45
Figure III. 7 : Intensité de courant optimale en fonction de la température	46
Figure III. 8 : Intensité de courant optimale en fonction de facteur de mérite ZT	47
Figure III. 9 : Conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charges à 300k	48
Figure III. 10 : Coefficient de Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charges à 300k	49
Figure III. 11 : Facteur de performance en fonction de la concentration des porteurs de charges	50
Tableau I. 1 : Propriétés thermoélectriques de quelques polymères conducteurs	19
Tableau II. 1 : Paramètres électriques du (PEDOT : PSS)	30

Introduction générale

Introduction générale

Selon le dernier rapport du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), les deux tiers de l'énergie produite dans le monde sont gaspillés sous forme de chaleur [1]. L'utilisation de systèmes permettant la récupération et la conversion de chaleur perdue en travail utile est donc de première importance. Parmi les technologies de cogénération, les plus classiques, les dispositifs thermoélectriques permettent de générer de l'électricité à partir d'un gradient de température et inversement [1].

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique qui permet de convertir une énergie électrique en différence de température (effet Peltier) ou inversement une différence de température en énergie électrique (effet Seebeck) [2]. Un bon matériau thermoélectrique doit posséder un fort coefficient de Seebeck afin d'obtenir un effet thermoélectrique important, une faible résistivité électrique afin de limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes du dispositif [2].

Suivant une tendance déjà observée dans d'autres domaines, tels que le photovoltaïque, les transistors, les diodes électroluminescentes, etc...

Depuis le début des années 2000, le développement de matériaux thermoélectriques organiques a suscité un réel engouement. En effet, la nécessité de développer des systèmes pouvant être facilement mis en forme tout en étant plus flexibles, plus légers, moins toxiques et également moins coûteux que les matériaux inorganiques ont orienté les recherches vers les polymères conducteurs. Par simple modification de leur structure moléculaire, il est possible de moduler leurs propriétés physiques et chimiques et ainsi de les adapter à différentes applications. Les connaissances actuelles des propriétés et phénomènes de conduction dans les matériaux thermoélectriques polymères ne sont pas aussi avancées que celles acquises sur les matériaux inorganiques largement étudiés depuis les années 1950. Cependant, les travaux déjà menés sur les polymères thermoélectriques permettent déjà d'atteindre des facteurs de mérite de l'ordre de 0,5, et il semble évident que, notamment grâce à leur faible conductivité thermique, les polymères conducteurs électroniques représentent une excellente alternative aux matériaux inorganiques actuels pour des applications proches de la température ambiante [1,2].

Dans notre travail, nous nous intéressons aux propriétés thermoélectriques, du polymère conducteurs conjugué, le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly (styrène sulfonate) de sodium (PEDOT : PSS). A cet effet, nous calculons la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique de ce polymère conducteur, cela nous amènera à définir

le facteur de mérite adimensionnel ZT de (PEDOT : PSS) et enfin nous analysons l'effet de la concentration des porteurs de charges sur les paramètres thermoélectriques.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre, sera consacré à la présentation, en premier lieu, des généralités sur les polymères conducteurs, nous dresserons les deux grandes familles des polymères conducteurs et leurs propriétés. En deuxième lieu, des notions fondamentales sur la thermoélectricité, une brève historique raconte les aventures de Seebeck, Peltier et Thomson autant des gens qui ont contribué au développement de la thermoélectricité. Ensuite nous décrivons brièvement les trois effets thermoélectriques, les caractéristiques d'un bon matériau thermoélectrique et les deux méthodes d'optimisation des propriétés thermoélectriques.

Le deuxième chapitre, est une présentation du polymère conducteur utilisé, il s'agit du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) de sodium, les méthodes de dopage et des rappels théoriques de calcul des propriétés thermoélectriques du matériau étudiés. Pour ce faire, nous avons utilisé le modèle du saut à distance variable (VRH).

Le troisième chapitre, traite les résultats obtenus et les discussions menées. Nous analysons l'effet de dopage secondaire sur la conductivité électrique, nous déterminons la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique à température ambiante, le facteur de mérite ZT , le rendement maximal, l'intensité de courant optimal et le coefficient de performance maximal (chaud et froid). Finalement, nous examinons la variation du coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, ainsi que du facteur de puissance PF en fonction de la concentration de porteurs de charges à température ambiante.

Ce mémoire s'achève par une conclusion générale sur les résultats obtenus, les questions résolues et les perspectives.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Jonathan Fouineau, Jennifer Peron, Pascal Martin, Lorette Sicard, Matériau films hybrides de semi-conducteurs dopés/polymères conducteurs pour application thermoélectrique, L'Actualité chimique, **2016** ; 408-409:81-83.

[2] Yohan Bouyrie, Identification, synthèse et caractérisation de phases tétraédrites pour la conversion d'énergie par les effets thermoélectriques, Energie électrique, Université de Lorraine, **2015**.

Chapitre I

Concepts généraux

Introduction

Les polymères conducteurs sont au cœur de développement d'une nouvelle génération des dispositifs thermoélectriques. Ces matériaux peuvent présenter des caractéristiques électriques relativement similaires aux conducteurs classiques avec un poids plus léger, un faible coût, et une bonne stabilité environnementale. Au cours des dernières décennies, plusieurs travaux de recherche de conception de matériaux thermoélectriques à base de polymères conducteurs ont été réalisés pour bénéficier les avantages qu'offrent ces matériaux par rapport aux matériaux classiques. Dans ce chapitre, après avoir présenté des généralités sur les polymères conducteurs, nous définissons, la thermoélectricité, les différents effets thermoélectriques et nous rapportons aussi les deux méthodes d'optimisation des propriétés thermoélectriques des matériaux.

1. Généralités sur Les polymères conducteurs

1.1. Découverte des polymères conducteurs

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommés « polymères conducteurs » [1,2]. C'est en 1974 que le chimiste Hideki Shirakawa, de l'université Métropolitaine de Tokyo, a découvert par accident le premier polymère conducteur intrinsèque (PCI). Il s'agissait d'un film de Polyacétylène (PAC) de couleur argentée [1,2]. Pour polymériser son matériau, Hideki Shirakawa avait utilisé une quantité mille fois trop importante de catalyseur.

En 1977 Hideki Shirakawa, Alan G. Mac Diarmid et le physicien A. J. Heeger de l'université de Pennsylvanie aux Etats-Unis, ont montré qu'un polymère isolant peut devenir conducteur d'électricité par un simple dopage, et ils ont réussi à augmenter la conductivité électrique du Polyacétylène dopé de l'ordre de 10^{-9} à 10^2 S/cm [1,2].

En 2000, Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid et le Japonais Hideki Shirakawa ont reçu le prix Nobel de chimie pour leur découverte et leur étude des polymères conducteurs[1].

1.2. Les grandes familles de polymères conducteurs

Il existe deux principales familles de polymères conducteurs : les polymères conducteurs extrinsèques ou polymères conducteurs composites (CPC), et les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) ou polymères conjugués.

1.2.1. Les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI)

La caractéristique électronique commune des polymères conducteurs intrinsèques (PCI) est la présence d'une alternance de simples et doubles liaisons le long de squelette du polymère. Les liaisons simples incluent une forte liaison chimique σ . De plus, chaque double liaison contient également une liaison π plus faible. Les électrons dans les doubles liaisons se déplacent le long de la chaîne du polymère (les orbitales P_z se chevauchent de manière continue et les électrons des liaisons se déplacent le long de la chaîne moléculaire) [3].

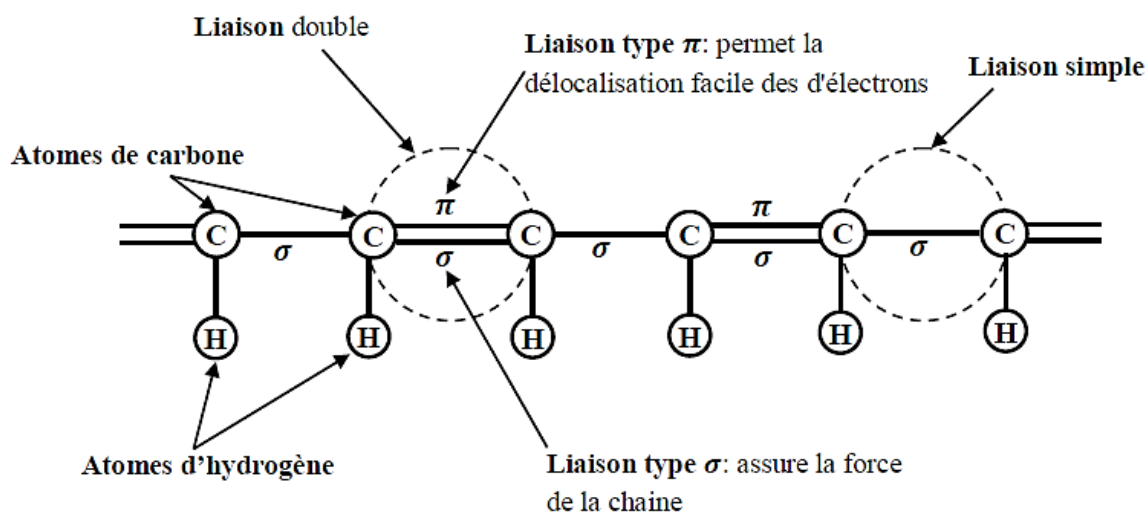
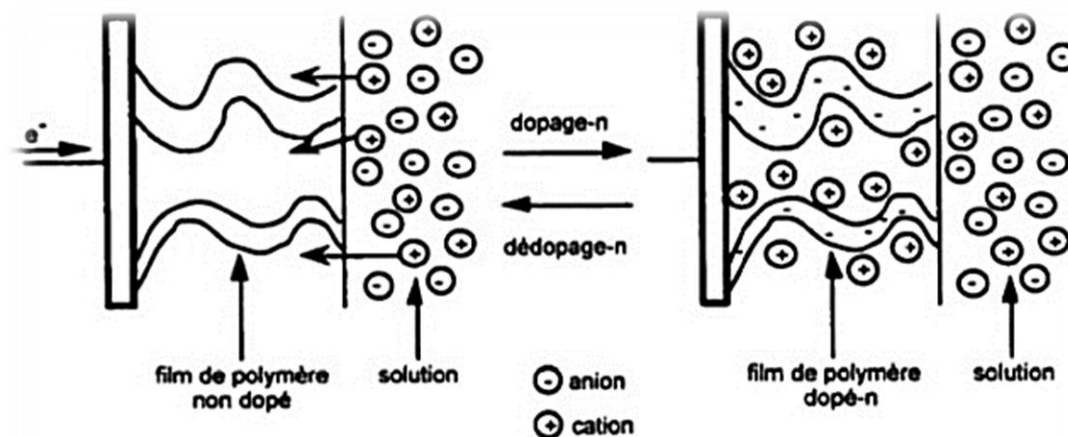


Figure I. 1 : *Chaîne principale d'un polymère conjugué* [3].

1.2.1.1. Dopage des polymères conducteurs intrinsèques

Le dopage des polymères conjugués est une véritable réaction d'oxydo-réduction du polymère. Il consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteurs (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes, et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux [4]. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électroneutralité de l'ensemble [5].

- *Dopage de type n*



- *Dopage de type p*

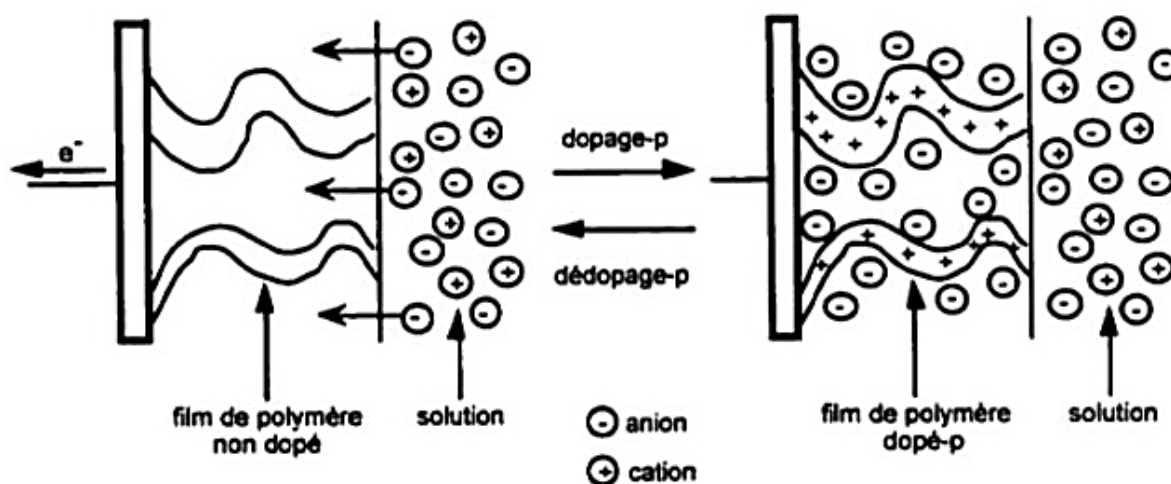


Figure I. 2 : Représentation schématique du processus de la charge et de la décharge d'un polymère conducteur dans le cas du dopage de type p et n [6].

Le dopage de type p d'un semi-conducteur organique, consiste à introduire des espèces accepteuses réalisé par les oxydants, par contre le dopage du type n, est une réaction partielle du polymère réalisé par des réducteurs.

Il existe deux principales méthodes de dopage de polymères conducteurs intrinsèques : dopage chimique et dopage électrochimique.

a. Dopage chimique

Au cours de dopage chimique, la solution de monomères est mélangée à un agent oxydant [7]. Il consiste à insérer dans la chaîne du polymère des molécules ou des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les oxydants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogène ou le pentafluorure d'arsenic. D'une manière générale, il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes de polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces interactions créent des états nouveaux dans les chaînes des polymères, et le dopant maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de Contre-ions [8].

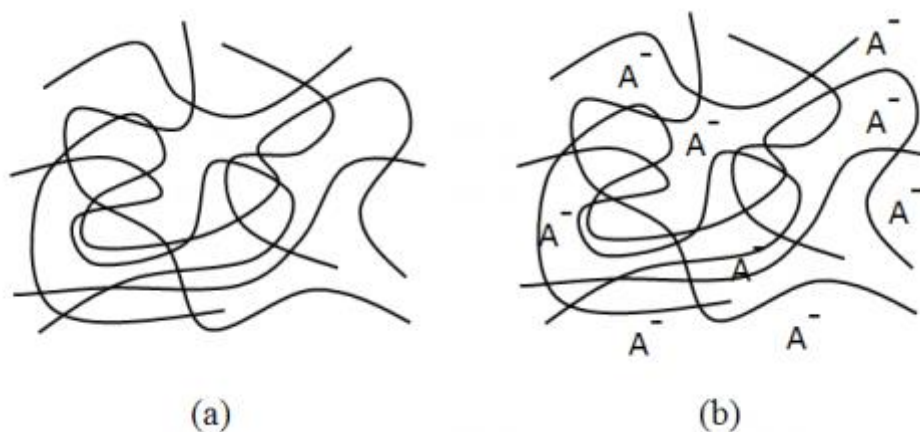


Figure I. 3 : Processus de dopage d'un polymère conducteur : (a) polymère conjugué non dopé, (b) polymère conjugué dopé [8].

b. Dopage électrochimique

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique) [4]. Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode [4].

La figure I. 4, représente les conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques matériaux conducteurs classiques [5].

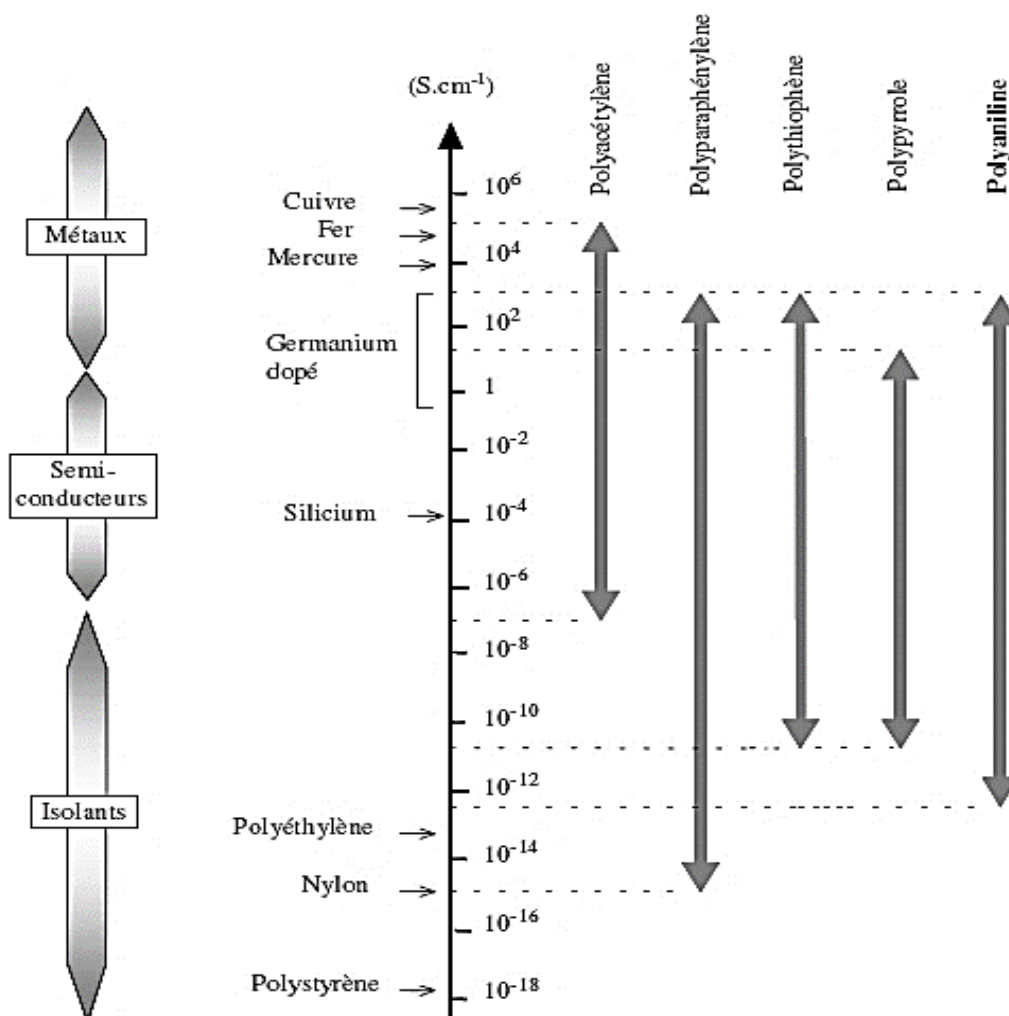


Figure I. 4 : Conductivité électrique de matériaux classiques et de divers PCI [5].

1.2.2. Les Polymères Conducteurs Composites (CPC)

Les polymères conducteurs extrinsèques ou composites (CPC), sont constitués d'une matrice de polymères isolante dans laquelle nous dispersons des particules conductrices (tel que le noir de carbone, des particules métalliques comme le cuivre et l'aluminium ou un polymère conducteur intrinsèque comme la Pania) [9].

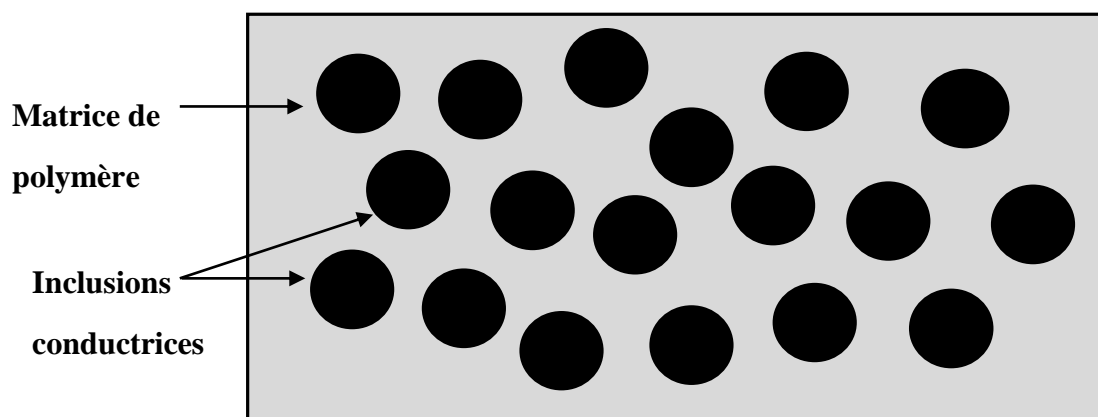


Figure I. 5 : Représentation schématique d'un polymère conducteur extrinsèque.

Dans les polymères conducteurs composites (CPC), La conductivité électrique est assurée par la formation des chemins conducteurs à partir des charges conductrices [10]. La transition de l'état isolant à l'état conducteur est interprétée par la théorie de percolation comme le montre la figure I. 6 [11].

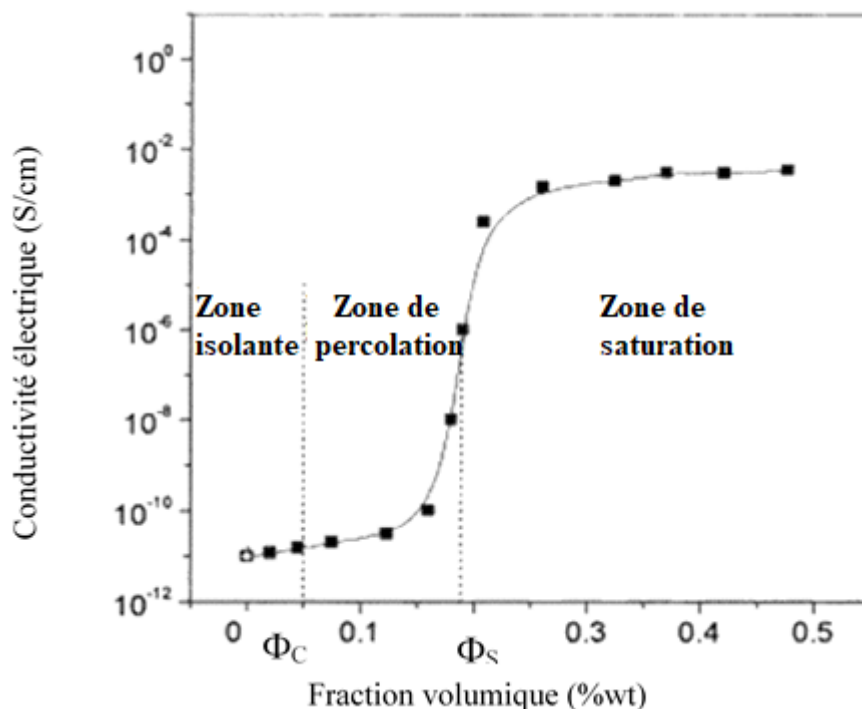


Figure I. 6 : Conductivité électrique d'un polymère conducteur en fonction de la fraction des inclusions conductrice [12].

- **Phénomène de percolation**

Au-dessous de la fraction volumique critique ($\Phi < \Phi_c$), les inclusions conductrices sont suffisamment éloignées les unes par rapport aux autres (figure I. 7 a), et ne peuvent pas former des chemins conducteurs continus, la conductivité électrique est alors donnée par celle de polymère. Au niveau d'une certaine concentration critique dite seuil de percolation ($\Phi = \Phi_c$), correspond à la formation du premier chemin conducteur au sein du polymère conducteur composite (figure I. 7 b), le matériau passe de l'état isolant à l'état conducteur [13].

Au-dessus de seuil de percolation ($\Phi > \Phi_c$), les inclusions conductrices sont assez proches les unes des autres et le nombre de chemins conducteurs augmente (figure I. 7 c) ce qui provoque une augmentation de la conductivité électrique. Au seuil de saturation ($\Phi = \Phi_s$), le nombre maximal des chemins conducteurs au sein de matériau composite est formé et la conductivité électrique du composite reste presque constante. Une augmentation supplémentaire de la concentration des particules conductrices, ne peut provoquer qu'une augmentation de volume des conducteurs sans augmentation significative des voies pour les électrons. [13].

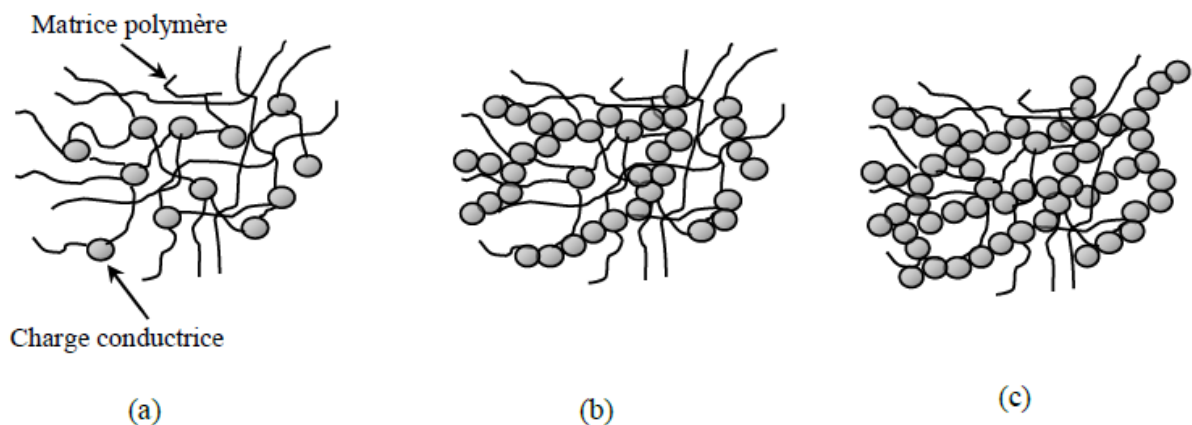


Figure I. 7 : Description de la dispersion des particules dans la matrice polymère :

(a) $\Phi < \Phi_c$, (b) $\Phi = \Phi_c$ et (c) $\Phi > \Phi_c$ [9].

1.3. Application des polymères conducteurs

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques remarquables, les polymères conducteurs sont applicables dans divers domaines allant de la physique à la chimie en passant par l'électrochimie. On les retrouve principalement dans le domaine des composants électroniques, du stockage d'énergie, thermoélectricité, des semi-conducteurs contre la photocorrosion, etc...

De larges perspectives d'applications des polymères conducteurs sont apparues ces dernières années. La grande diversité, leurs structures, leurs propriétés, et les conditions d'utilisation ouvrent, aujourd'hui, de nouvelles possibilités d'application [14]. Ce mémoire fait le lien entre deux domaines de recherche particulièrement actifs ces dernières années : la thermoélectricité et les polymères conducteurs.

2. Généralités sur La thermoélectricité

2.1. Historique

Le premier des effets thermoélectriques fut d'abord observé par le physicien Thomas Johann Seebeck en 1821. Il remarqua qu'une aiguille métallique était déviée lorsqu'elle était placée à proximité d'un circuit formé de deux conducteurs différents dont les jonctions n'étaient pas à la même température. Cependant, à cette époque l'électromagnétisme attirait principalement l'attention de l'élite intellectuelle et Seebeck s'obtient à utiliser son effet pour expliquer le magnétisme terrestre [15].

En 1834, le physicien Français Jean Peltier montre qu'en faisant circuler un courant continu dans une succession de conducteurs différents, il s'établit une différence de température entre les jonctions de deux matériaux différents, ce qui produit un échange de chaleur entre la jonction froide qui absorbe de la chaleur et la jonction chaude qui dégage la chaleur [16].

Vingt ans plus tard, en 1851, William Thomson (Lord Kelvin) relie les coefficients Seebeck et Peltier sur la base d'arguments empruntés à la thermodynamique classique. Il prédit également un troisième effet thermoélectrique qu'il réussit à vérifier de manière expérimentale [17].

En 1865, Robert Bunsen et Joseph Stefan montrent que les semi-conducteurs donnent également naissance à l'effet Seebeck avec un rendement très supérieur à ceux obtenus avec les matériaux conducteurs classiques (métaux) [18].

En 1909, Altenkirch calcule pour la première fois, de façon correcte, le rendement d'un générateur thermoélectrique fondé sur l'effet Seebeck. Il envisage seulement l'utilisation des métaux pour la construction des générateurs, et l'idée d'utiliser cet effet pour produire de l'électricité fut alors rejetée à cause du faible rendement (0,1%). Altenkirch réussit cependant à montrer qu'elles devaient être les propriétés d'un bon matériau thermoélectrique, à savoir un coefficient Seebeck élevé, une faible conductivité thermique, et une faible résistance électrique pour que les pertes par effet Joule soient minimisées [19].

En 1950, Abraham Ioffe découvre que les semi-conducteurs dopés ont un effet thermoélectrique plus élevé que les autres matériaux [18].

De nos jours, la thermoélectricité vit une période d'effervescence. Le protocole de Kyoto préconise le remplacement des combustibles fossiles par des moyens plus écologiques de conversion d'énergie, dont la thermoélectricité. Actuellement, deux axes de recherche dominent le spectre d'activité scientifique : d'une part, la fabrication à l'échelle Sub-micron de matériaux connus et d'autre part, la recherche de nouveaux matériaux ayant une complexité chimique plus importante [20].

2.2. Description des effets thermoélectriques

2.2.1. Effet Seebeck

Considérons deux matériaux conducteurs notés A et B de nature différente reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle (figure I. 8). Lorsque les jonctions des deux matériaux conducteurs sont soumises à des températures différentes T_1 et T_2 , il apparaît une différence de potentiel ΔV entre les deux extrémités, tel que [21] :

$$\Delta V = S_{AB} \Delta T = (S_B - S_A) \Delta T \quad (\text{I. 1})$$

Avec : $\Delta T = (T_2 - T_1)$ est la différence de températures en K, S_A et S_B sont respectivement les pouvoirs thermoélectriques absolue (coefficients de Seebeck) associés aux matériaux A et B s'expriment en V. K^{-1} .

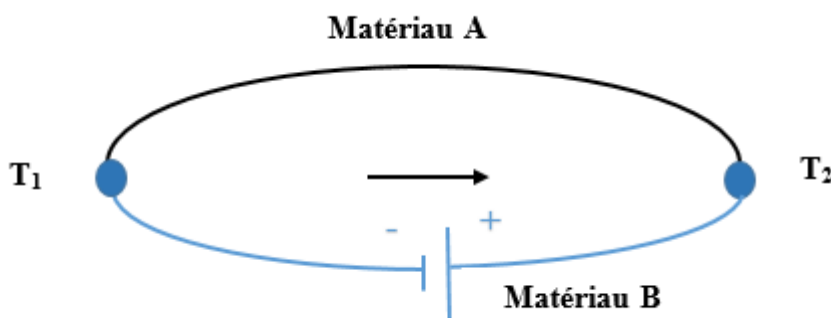


Figure I. 8 : Schéma de principe de l'effet Seebeck pour un thermocouple [21].

Le coefficient de Seebeck S , est une propriété intrinsèque des matériaux conducteurs qui permet de relier la différence de potentiel ΔV et la différence de températures donnée ΔT dans un matériau, il est influencé par les propriétés de transport des porteurs de charges [22].

Il faut, aussi, souligner que l'effet Seebeck est fonction de la différence de température entre les deux jonctions des conducteurs dissemblables homogènes [23].

2.2.2. Effet Peltier

L'effet Peltier, est un effet thermoélectrique décrit le phénomène de transfert de chaleur en présence d'un courant électrique à la jonction de deux matériaux différents. En effet, lorsqu'un courant électrique passe à travers la jonction reliant deux matériaux, on observe un dégagement de chaleur ou une absorption de chaleur selon le sens du courant. La quantité de chaleur Q dégagée à la jonction de deux matériaux A et B, par unité de temps, est proportionnel au courant électrique appliqué I . Elle est donnée par l'équation I.2 [24] :

$$Q_{AB} = \Pi_{AB} I \quad (\text{I. 2})$$

Où, Q_{AB} est la quantité de chaleur dégagée par unité de temps (W), I est le courant électrique (A), Π_{AB} est le coefficient de Peltier relatif aux matériaux A et B, qui est défini par la différence des coefficients absolus des deux matériaux, il s'exprime en $W.A^{-1}$ ou en V [24].

$$\Pi_{AB} = |\Pi_A - \Pi_B| \quad (\text{I. 3})$$

La figure I. 9, représente un couple thermoélectrique constitué de deux matériaux A et B, chaque matériau présente son propre coefficient Peltier (Π_A , Π_B) [20].

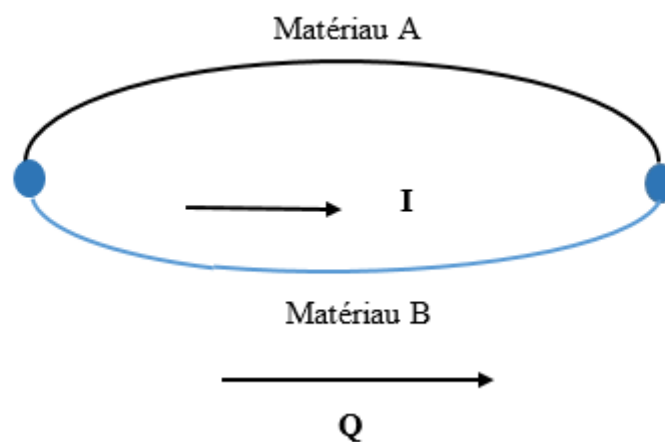


Figure I. 9 : Schéma de principe de l'effet Peltier [24].

2.2.3. Effet Thomson

Thomson combine les deux effets précédents, il affirme qu'un échange de chaleur a lieu avec l'extérieur lorsqu'un matériau est traversé par un courant électrique et est soumis à un gradient de température. On peut exprimer le flux de chaleur émis ou absorbé par unité de volume par la formule suivante [25] :

$$Q_{Thomson} = \beta I \Delta T \quad (\text{I. 4})$$

Avec, β le coefficient Thomson du matériau (VK^{-1}), I le courant électrique (A), ΔT le gradient de température (K).

L'absorption de la chaleur du milieu extérieur se produit quand le courant circule dans le sens inverse de la différence de température, et le dégagement de la chaleur lorsque le courant circule dans le sens de la différence de température (figure I.9).

L'effet Thomson est différent de celle de Peltier et Seebeck, ce dernier existe pour un seul matériau et ne nécessite pas de jonction [18].

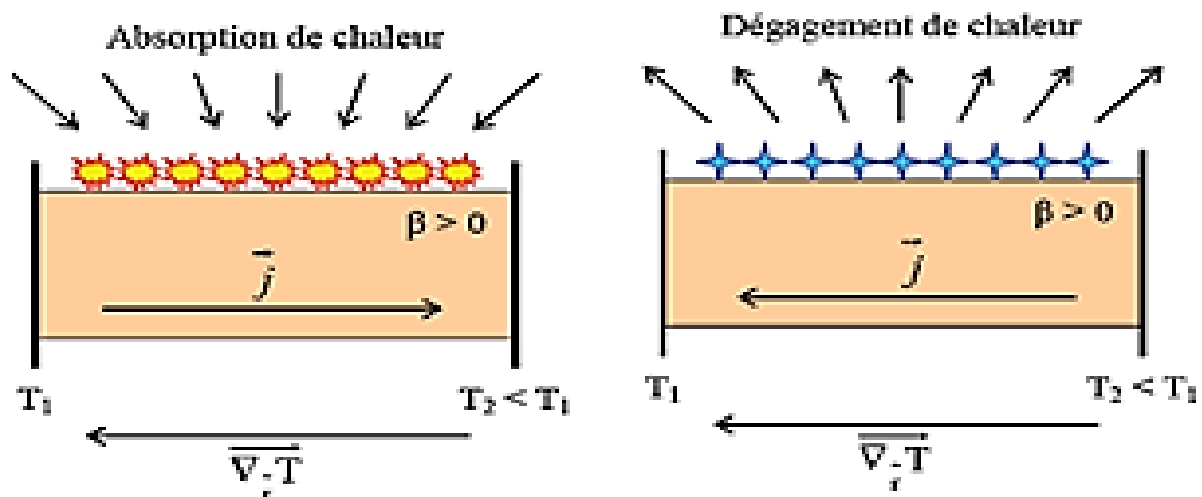


Figure I. 10 : Schéma de principe de l'effet Thomson dans les deux cas absorption et dégagement de chaleur [18].

2.3. Couplage des effets thermoélectrique (relations de kelvin)

Kelvin montre que les trois coefficients Seebeck, Peltier et Thomson ne sont pas indépendants les uns des autres. Ils sont liés par les deux relations suivantes [26] :

$$\Pi_A = S_A T \quad (\text{I. 5})$$

$$\beta_A = T \frac{dS_A}{dT} \quad (\text{I. 6})$$

Où Π_A , S_A et β_A sont respectivement le coefficient Peltier (W.A^{-1}), coefficient de Seebeck (V.K^{-1}) et le coefficient de Thomson (V.K^{-1}) de matériau A donné. T est la température (k).

Ces deux relations de Kelvin peuvent être dérivées en utilisant la thermodynamique irréversible. Leur validité a été démontrée pour beaucoup de matériaux thermoélectriques et on assume que ces relations peuvent être utilisées pour toutes les applications thermoélectriques [27,28].

Les effets thermoélectriques peuvent être exploités afin de convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique et faire ainsi de la génération électrique (l'effet Seebeck). Inversement à travers l'effet Peltier, ils peuvent rendre possible la réfrigération, la climatisation ou encore la production de froid et de chaud ; cas d'une pompe à chaleur par exemple. Il est alors, nécessaire de définir un critère traduisant l'efficacité de conversion des matériaux, afin d'en sélectionner les plus appropriés [27].

On utilise un critère qualitatif, le facteur de mérite ZT [17]. Il va faire l'objet de la partie suivante.

2.4. Caractéristique des matériaux thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- Le coefficient de Seebeck S (V.K^{-1}).
- La résistivité électrique ρ ($\Omega.\text{m}$).
- La conductivité thermique K (W/m.K).

Le rendement d'un dispositif thermoélectrique dépend du facteur de mérite adimensionnel ZT des matériaux qui le constituent [16,29] :

$$ZT = \frac{T\sigma S^2}{K} = \frac{TS^2}{K\rho} \quad (\text{I. 7})$$

Le facteur de mérite ZT est donc le produit de la conductivité électrique σ , du coefficient de Seebeck S et de la température divisé par la conductivité thermique K [30].

Selon l'équation (I. 7) Un bon matériau thermoélectrique doit donc présenter une conductivité électrique élevée ou une faible résistivité électrique (cas des métaux), un coefficient Seebeck élevé et une faible conductivité thermique (cas des isolants) [30].

Les trois paramètres S , ρ et K aux quelles le facteur de mérite ZT est lié, sont interdépendantes et évoluent toutes en fonction de la concentration de porteurs des charges comme l'illustre la Figure I. 11 :

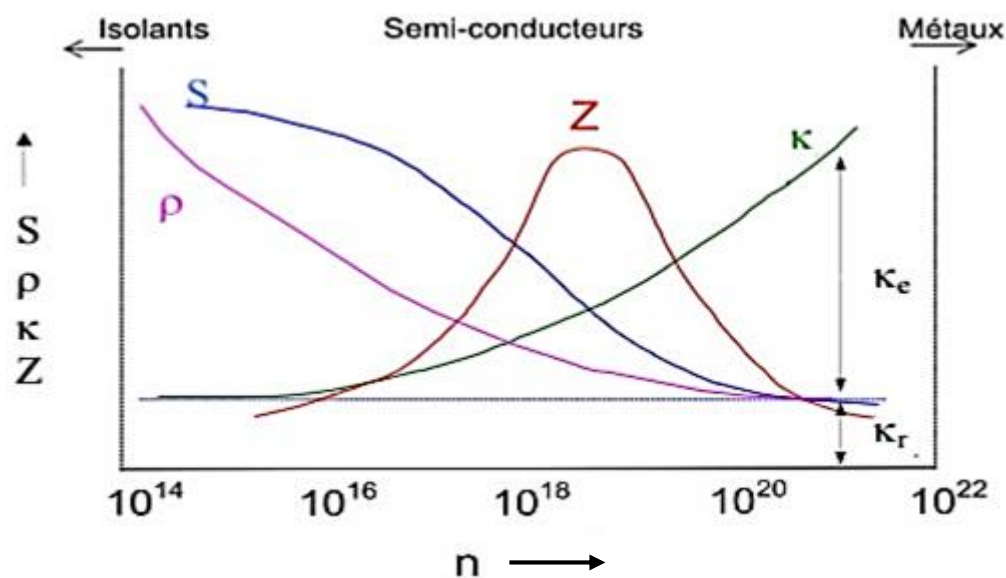


Figure I. 11 : Variations du coefficient Seebeck S , de la résistivité électrique ρ , de la conductivité thermique totale K , ainsi que du facteur de mérite ZT en fonction de la concentration de porteurs de charges n à température ambiante (300 K) [31].

Les matériaux électriquement isolants présentent les plus forts coefficients de Seebeck S mais aussi les plus fortes résistivités électriques, n'en faisant pas de bon candidat pour la thermoélectricité. De même, les métaux possèdent de très faibles résistivités électriques mais également de faibles valeurs de S , ce qui les rend inappropriés pour ces applications. Nous constatons que les matériaux semi-conducteurs présentent les plus fortes valeurs de facteur de mérite ZT . Leurs propriétés intermédiaires entre conducteur et isolant électrique permettent d'obtenir le meilleur compromis entre les différentes propriétés de transport afin d'obtenir un facteur de mérite élevé. Cependant, on distingue que les coefficients S et K évoluent avec la concentration de porteurs de charge de manières inversement proportionnelle [31].

2.5. Optimisation des matériaux thermoélectrique

2.5.1. Diminution de La conductivité thermique

La conductivité thermique totale K , est la somme de deux quantités. La première, K_e , dépend de mouvement des électrons, elle est aussi liée à la conductivité électrique. La deuxième, K_p , dépend des interactions atomiques dans le réseau cristallin [32].

$$K = K_e + K_p \quad (\text{I. 8})$$

Le terme K_e étant inversement proportionnel à la résistivité électrique (qui doit rester faible), le seul moyen de diminuer K est donc de diminuer K_p . L'approche dite du « verre de phonons / cristal d'électrons » a été proposée par Glen Slack en 1995. Il s'agissait de réduire K_p sans augmenter K_e , en introduisant dans différentes familles de matériaux à cages des atomes lourds. Ces derniers modifient les modes de vibration des atomes dans la structure cristallographique, réduisant la propagation des phonons et donc K_p diminue [33].

2.5.2. Optimisation du facteur de puissance

Le facteur de puissance dépend de deux paramètres : le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique. Ces deux grandeurs varient de manière opposée. Le pouvoir thermoélectrique est élevé pour les matériaux présentant une faible concentration de porteurs de charges tandis que pour les éléments de forte conductivité électrique les matériaux présentent une forte concentration de porteurs de charges. Les meilleurs matériaux seront donc des semis Conducteurs [18].

2.6. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique

Les couples thermoélectriques sont constitués de deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type p ($S > 0$) et l'autre de type n ($S < 0$), joints par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. Afin d'optimiser le flux thermique et la résistance électrique du module, les couples (Figure I.12) sont connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Sous l'effet d'un courant électrique imposé, les porteurs de charges (électron et trous) se déplacent de la source froide vers la source chaude [34].

Le flux thermique se fait donc de la source froide vers la source chaude, s'opposant à celui de la conduction thermique. Si le premier effet est plus important que le second, la chaleur sera transférée de la source froide à la source chaude faisant ainsi un matériau réfrigérant. Dans le

cas de la génération d'électricité, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique (figure I.13) [34].

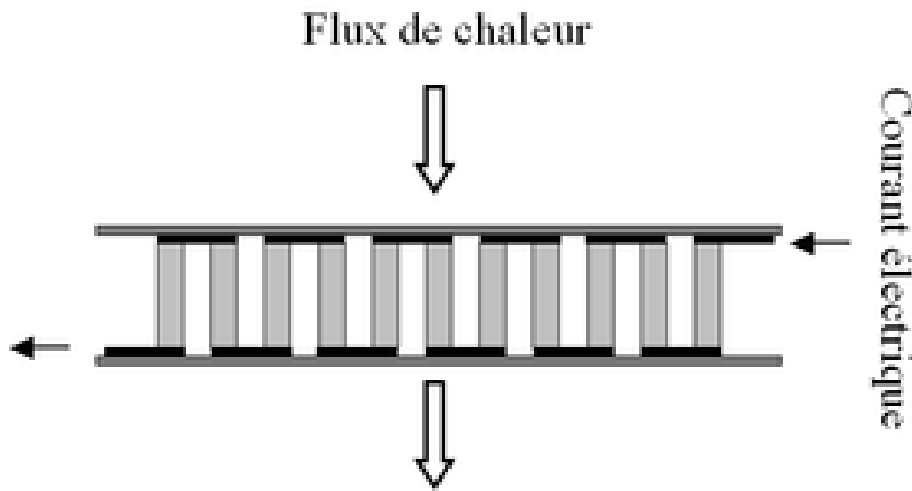


Figure I. 12 : *Module thermoélectrique connecté électriquement en série et thermiquement en parallèle [34].*

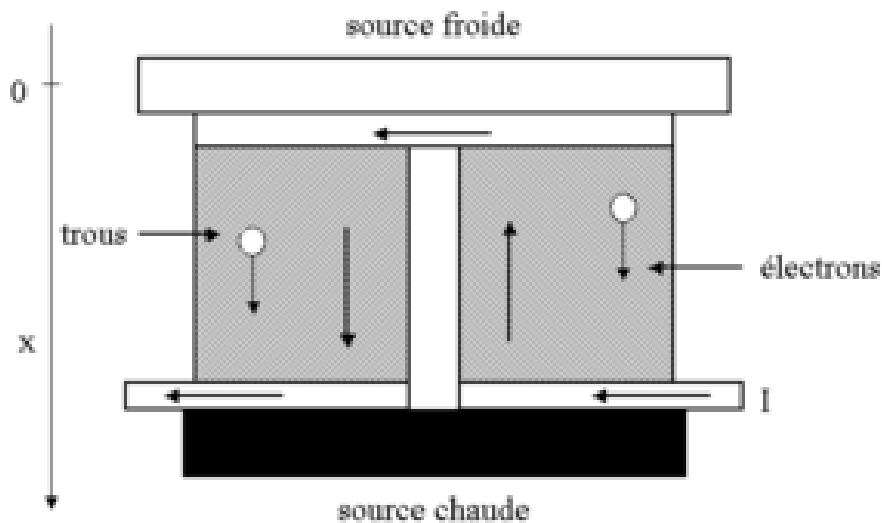


Figure I. 13 : *Schéma descriptif du principe d'un couple p-n utilisé pour la réfrigération thermoélectrique [34].*

2.7. L'intérêt des polymères pour la thermoélectricité

L'intérêt d'utiliser des polymères conducteurs ou d'autres molécules organiques pour des

applications thermoélectriques est d'une part que ceux-ci ont une synthèse et une mise en œuvre relativement aisées comparés à leurs équivalents inorganiques. D'autre part, de par leur caractère semi-cristallin, leur conductivité thermique est également faible avec des valeurs généralement inférieures à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [35]. De nombreux travaux ont permis d'évaluer et d'améliorer les performances thermoélectriques des polymères conducteurs. Les meilleurs facteurs de puissance atteints pour les polymères conducteurs l'ont été en ajustant le taux d'oxydation du matériau et/ou en améliorant la cristallinité.

Il est en effet possible d'améliorer la conductivité électrique en optimisant le dopage en contre-ions par des moyens chimiques ou électrochimiques. L'optimisation de la cristallinité augmente également la conductivité électrique et donc le transport dans les polymères sans trop affecter le coefficient de Seebeck [36].

Les résultats les plus performants de l'état de l'art pour les polymères conducteurs et de type-p et de type-n, sont regroupés dans le Tableau I.1 :

Polymères	σ (S.cm^{-1})	S ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	$S^2\sigma$ ($\mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^2$)	K ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	ZT ($\sim 300\text{K}$)
Polyacétylène dopé I	11110	28,4	896	0,7	0,38
Polypyrrole	100	12	14,4	0,1-0,2	0,002
Polythiophène	100	21	4,4	-	-
(PEDOT : PSS) (traité à l'EG)	880	73,6	469	0,33	0,42
(PEDOT: PSS)+Nanofils de Tellure	19,3	163	70,9	0,22-0,3	0,07-0,1
Poly [Kx (Ni-ett)]	40	-121,6	59,1	0,2	0,9
(PEDOT : TDAE)+NTC (10 %m) - ultra-réduit	6,75	-1278	1050	$\sim 0,7$	$\sim 0,5$

Tableau I.1 : Propriétés thermoélectriques de quelques polymères conducteurs [36].

Le principal défaut des matériaux organiques est qu'il existe majoritairement des polymères conducteurs de type-p et assez peu de type-n. La grande majorité d'entre eux souffrent d'un manque de stabilité environnementale et ont des performances encore modestes [35].

Parmi les polymères conducteurs étudiés, le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) dopé par le poly (Styrène sulfonate) de Sodium (PEDOT : PSS). Ce dernier représente, pour l'instant, les meilleures performances thermoélectriques obtenues avec un polymère conjugué. C'est ce polymère qui a été choisi pour ce mémoire. Le chapitre suivant va présenter plus en détails les propriétés qui rendent ce dernier attrayant pour la thermoélectricité et l'électronique organique en général.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene *Phys. Rev. Lett.*, **1977**; 39:1098–1101.
- [2] Chenghua Liang, Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz), *Sciences de l'ingénieur, Université du Littoral Côte d'Opale*, **2010**.
- [3] Thanh-Hai Le, Yukyung Kim, and Hyeonseok Yoon, Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. Inherent molecular structure, **2017**; 2: 1-32.
- [4] M. Bouziane, Élaboration d'un composite Polyaniline/polystyrène destiné à l'emballage antistatique, Mémoire de master, Université Dr. Moulay Tahar De Saida, **2015**.
- [5] Arnaud François, Mesures de bruit en 1/f sur des composites : Polyaniline / polyméthacrylate de méthyle, *Matière Condensée [cond-mat], Université Joseph-Fourier - Grenoble I*, **2003**.
- [6] Brinis Naima, Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier : Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtements auto-cicatrisants. Mémoire, Université Abderrahmane Mira – Béjaïa, **2009**.
- [7] Balint R., Cassidy N.J, Cartmell S.H, Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, **2014** ; 10 : 2341-2353.
- [8] Ahlem Raies, Elaboration de films minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone, *Matériaux, Université Paris-Saclay*, **2015**.
- [9] Dai.L, Intelligent macromolecules for Smart devices : From Materials Synthesis to Device Applications, Springer-Verlag London Limited, **2004**.
- [10] Xu S., Rezvanian O., Peters K., Zikry M. A, The viability and limitations of percolation theory in modeling the electrical behavior of carbon nanotube–polymer composites, *Nanotechnology*, **2013** ; 24: 155706/1– 155706.
- [11] Agoudjil B., Boudenne A., Krupa I., IBOS L., Majeste J, Propriétés thermo physiques des composites polymères / charges isolantes métallisées, **2007** ; 6 : 151–706.

- [12] Zhang Q, Huifen J., Xianhong W., Xiabin J., Morphology of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11 Synthetic Metals, **2001** ; 123: 481-485.
- [13] S.Benhamou, Contribution à l'étude théorique de l'efficacité du blindage électromagnétique multicouche à base de polymères conducteurs : Cas d'une incidence oblique. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, **2016**.
- [14] M.coulibaly, M.el Rhazi, Les polymères conducteurs, Les technologies de laboratoire, facultés des sciences et technique Maroc, **2008**.
- [15] Maurice Gerl, Jean-Paul Issi. Physique des matériaux, Cours, PPUR presses polytechniques, **1997**, P701.
- [16] J.G Stockholm, La thermoélectricité applications et perspectives, Sciences, **1995**, P3-11.
- [17] Jean-Baptiste Vaney, Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures. Autre, Université de Lorraine, **2014**.
- [18] Roux-Briffaud Jonas., La Thermoélectricité : Etude bibliographique, **2008**, P6.
- [19] V. Da Ros, thèses de doctorat, Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R = Nd, Yb et In), Institut polytechnique national de lorraine, **2008**.
- [20] Hayriye Gidik, Réalisation d'un fluxmètre thermique à gradient tangentiel de température à paroi auxiliaire textile intégrant des fils thermoélectriques : application à la mesure des transferts thermiques et hydriques, thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille1, **2015**.
- [21] Nicolas Massonnet, Développement et optimisation de matériaux à base de poly (3,4-éthylène dioxythiophène) pour des applications thermoélectriques, Matériaux, Université de Grenoble, **2014**.
- [22] Shiho Iwanaga, Eric S. Toberer, Aaron LaLonde, and G. Jeffrey Snyder, A high temperature apparatus for measurement of the Seebeck coefficient, Rev. Sci., Instrum, **2011**, 82, 063905.
- [23] De Daniel D, Pollock Thermoelectricity : Theory, Thermometry, Tool. ASTM International, **1985**, P295.

- [24] Thi Thanh Xuan Vo, Nanomatériaux pour applications thermoélectriques. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, **2015**.
- [25] Camille FAVAREL, Optimisation de générateurs thermoélectriques pour la production d'électricité, Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, **2014**, P16.
- [26] David Bérardan, Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type RM₄Sb₁₂ : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité, Matériaux, Université Paris XII Val de Marne, **2004**.
- [27] Lurdez Prieto Vargas, Optimisation du rendement thermoélectrique de modules générateurs à pattes segmentées, Mémoire, Université de Montréal école polytechnique de Montréal, **2015**.
- [28] D. M. Rowe, Thermoelectrics handbook : macro to nano: CRC press, **2006**, P 1008.
- [29] Eric Alleno. Mesure des coefficients de transport thermique et électrique dans les matériaux thermoélectriques massifs : principes et pratiques, Ecole thématique "Thermoélectricité", 2008, P1-8.
- [30] Jennifer Peron, Matériaux thermoélectriques polymères, techniques de l'ingénieur, **2014**.
- [31] Yohan Bouyrie, Identification, synthèse et caractérisation de phases tétraédrites pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques, Université de Lorraine, **2015**.
- [32] Dominique Marchio, Paul Reboux, Introduction aux transferts thermique, **2003**, P205.
- [33] Sylvie Hébert, La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques : Laboratoire CRISMAT, **2001**.
- [34] Djalila Boudemagh, Synthèse et Etude des Matériaux Thermoélectrique du Système Mg₂Si_{1-x}Sn_x. Physique, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, **2010**.
- [35] J. Liu, X. Wang, D. Li, N. E. Coates, R. A. Segalman, and D. G. Cahill, "Thermal conductivity and elastic constants of (PEDOT : PSS) with high electrical conductivity," *Macromolecules*, **2015** ; vol. 48, no. 3, pp. 585–591.
- [36] E. YVENOU, Développement de modules thermoélectriques imprimés et flexibles pour des applications à température ambiante, Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes, **2016**.

Chapitre II

Matériaux étudiés et

Formalismes

mathématiques

INTRODUCTION

En termes de matériaux organiques thermoélectriques, le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) est probablement le polymère conducteur le plus approprié en raison de sa conductivité électrique élevée, de sa stabilité exceptionnelle et de ses performances en matière de thermoélectricité [1]. L'acide poly (styrène sulfonate) de sodium (PSS) a été le premier polyélectrolyte utilisé avec le PEDOT en 1990, il est disponible sous sa forme commerciale dans une large gamme de poids moléculaires avec différents polydispersités. Suite à sa disponibilité commerciale et à sa solubilité dans l'eau, le PSS forme avec le PEDOT des films durables et ne montre aucune absorption dans le visible ce qui donne des films transparents [2]. Dans ce chapitre, nous rassemblons de nombreuses informations disponibles dans la littérature sur le polymère conjugué poly (3,4-éthylènedioxythiophène) : poly (styrène sulfonate) de sodium (PEDOT : PSS), ainsi nous présentons les formalismes mathématiques utilisée pour calculé les différents propriétés thermoélectriques de ce matériau.

1. Matériaux utilisés

1. 1. Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)

Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), est un polymère conducteur conjugué dopé par des espèces chimiques de type p, porte des charges positive dérivé de polythiophène (PTh), constitués de monomères bicyclique 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT). Le PEDOT possède un groupe de dioxyalkylène sur les positions 3 et 4 de son cycle, ce qui améliore considérablement ses propriétés électrique [3]. La synthèse de PEDOT a été rapportée pour la première fois en 1988. Il a été conçu et synthétisé sous forme de polymère conducteur stable à l'humidité et à l'oxygène [4]. La voie de synthèse la plus courante vers le PEDOT, est la polymérisation oxydative à partir de 3,4-éthylènedioxythiophène. Les contre-ions, tels que le chlorure (Cl^-), le tosylate (Tos) et le poly (styrène sulfonate) de sodium (PSS) étaient présents dans toutes les formes oxydées de PEDOT pour équilibrer la charge (figureII.1) [4].

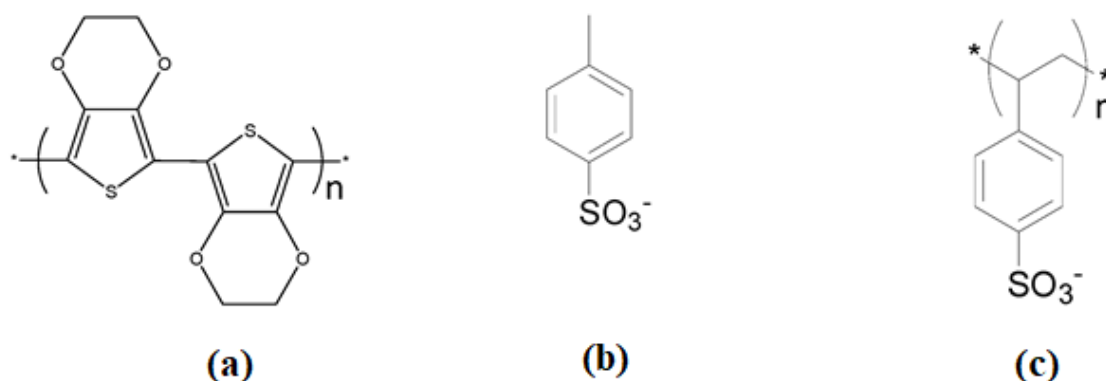


Figure II. 1 : Structures moléculaires de (a) poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), (b) tosylate (Tos) et (c) poly (styrène sulfonate) (PSS) [4].

1.1.1. Polymérisation de PEDOT

Le PEDOT peut être synthétisé par deux méthodes : la polymérisation chimique oxydative et la polymérisation électrochimique [5].

a. Polymérisation chimique oxydative

La polymérisation chimique oxydative consiste à polymériser chimiquement en phase homogène l'EDOT (généralement en solution aqueuse). Un agent surfactant est utilisé pour créer des gouttes d'EDOT dans la solution. Puis un agent oxydant est ajouté pour polymériser l'EDOT (Figure II. 2) [6].

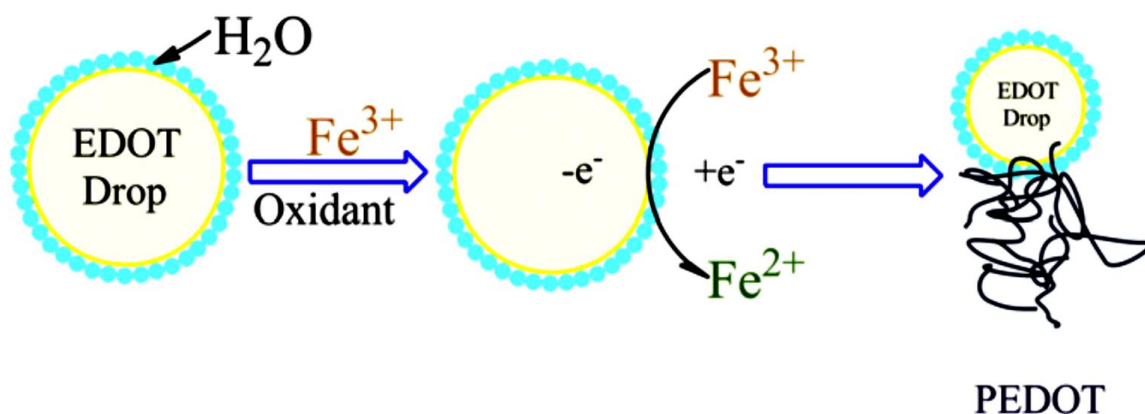


Figure II. 2 : Représentation schématique de la polymérisation chimique oxydative de l'EDOT [5].

La polymérisation de PEDOT se produit par un mécanisme à quatre étapes (figure II. 3). La réaction est initiée par un oxydant générant un cation radical porté par l'atome de soufre (figure II.3 « étape1 »). Dans la seconde étape, une liaison covalente se forme entre 2 carbones liés au soufre « étape 2 » après la dimérisation de 2 cations radicaux d'EDOT. Ensuite, le dimère perd deux protons pour retrouver un état neutre et stable « étape 3 », puis il va à son tour s'assembler à un nouveau cation radical d'EDOT ou d'oligomères d'EDOT « étape 4 » [6,7]. Ce processus génère généralement des agents oxydants présents en solution, ensuite la charge positive sur le soufre se stabilise, elle est compensée par les anions du milieu qui permet de former des liaisons ioniques. En terminant par la polymérisation de PEDOT sous sa forme chargée [6,7].

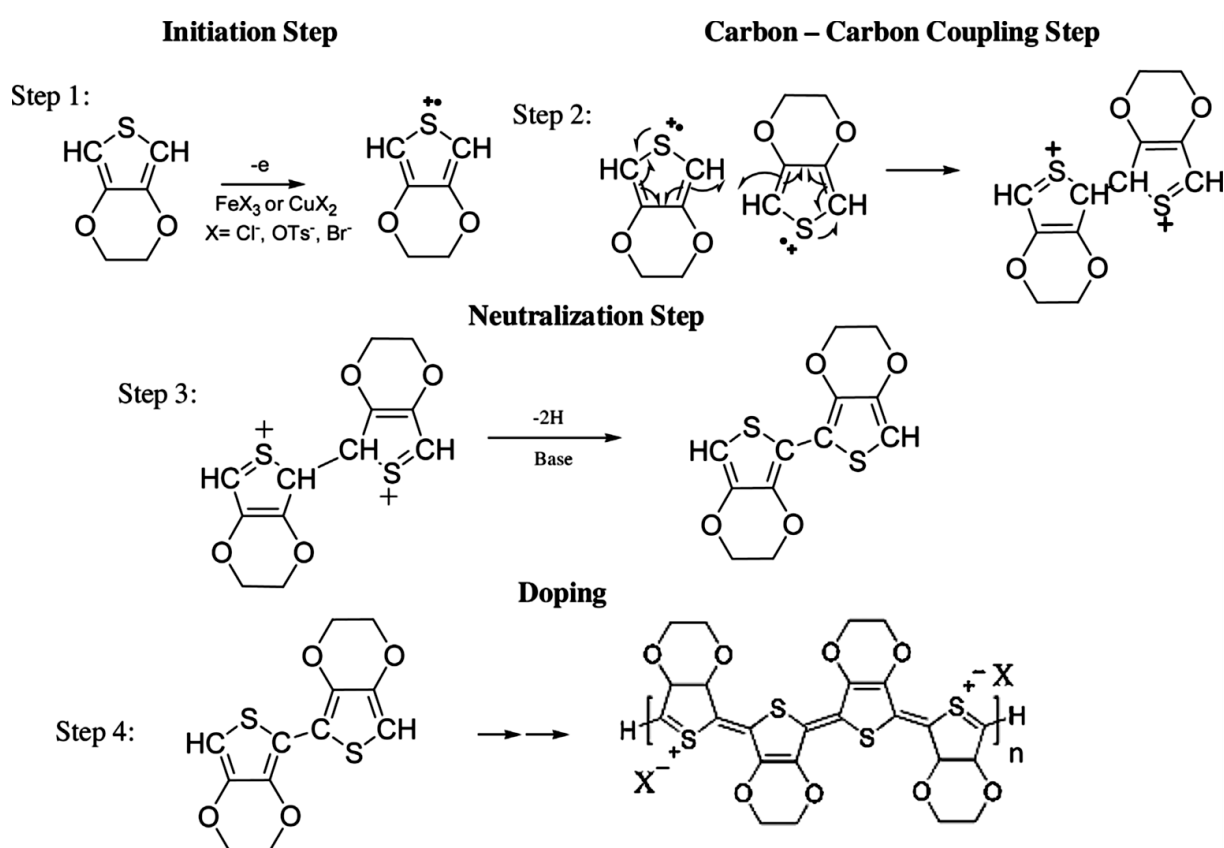


Figure II. 3 : Etapes d'oxydation chimique de l'EDOT en PEDOT [7].

b. Polymérisation électrochimique

Cette voie de polymérisation, permet d'avoir un film mince sur l'électrode de travail, elle peut être réalisée en milieu organique ou en milieux aqueux, avec ou sans présence de surfactant. Ce surfactant permet d'augmenter la solubilité du monomère dans l'eau et joue, de plus, un rôle

catalytique dans l'électrosynthèse, et les films ainsi obtenue semblent plus homogènes et plus denses que pour les milieux organiques [8].

1.2. Poly (styrène sulfonate) de sodium PSS

Le Poly (styrène sulfonate) de sodium abrégé en PSS est un polymère substitué du polystyrène dans lequel un groupe sulfonate SO_3^- est fixé sur chaque atome de carbone du groupe phényle des unités styrène [6]. L'utilisation du PSS comme contre-ions est particulièrement très intéressante car il est très soluble dans l'eau et forme avec le PEDOT une suspension assez stable, il peut être également utilisé pour la synthèse du PEDOT à partir de son monomère. De plus, il permet de renforcer la tenue mécanique du film (PEDOT : PSS) [6].

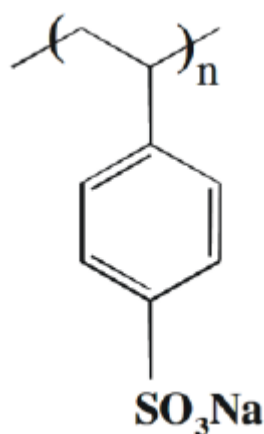


Figure II. 4 : Motif élémentaire du poly (styrène sulfonate) de sodium [6].

1.3. Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) : poly (styrène sulfonate) de sodium

Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) : poly (styrène sulfonate) de sodium (PEDOT : PSS) est un mélange de deux polymères le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), un oligomère formée de 6 à 18 monomères, et le poly (styrène sulfonate) de sodium (PSS), un polyélectrolyte fort de 100 à 1000 monomères [9].

Le (PEDOT : PSS) est disponible commercialement sous le nom de Clevios, à ce jour, il représente le seul polymère conducteur intrinsèque disponible commercialement sous forme de dispersion en phase aqueuse. Ce produit est fabriqué par la firme Heraeus. Il était précédemment connu sous le nom de Baytron P et était distribué par Bayer. Le (PEDOT : PSS) offre un bon compromis entre la transparence, nécessaire pour qu'un maximum de lumière traverse le

composant et la conductivité électrique, ainsi qu'un niveau énergétique adapté afin que les charges électriques puissent passer d'une couche à une autre [10].

Le dopage secondaire de (PEDOT : PSS) par des additifs tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou l'éthylène glycol (EG) permet de changer la morphologie de (PEDOT : PSS) et d'augmenter la conductivité électrique, il est possible d'atteindre des conductivités électriques comprises entre 30 et 900 S/cm [10,11].

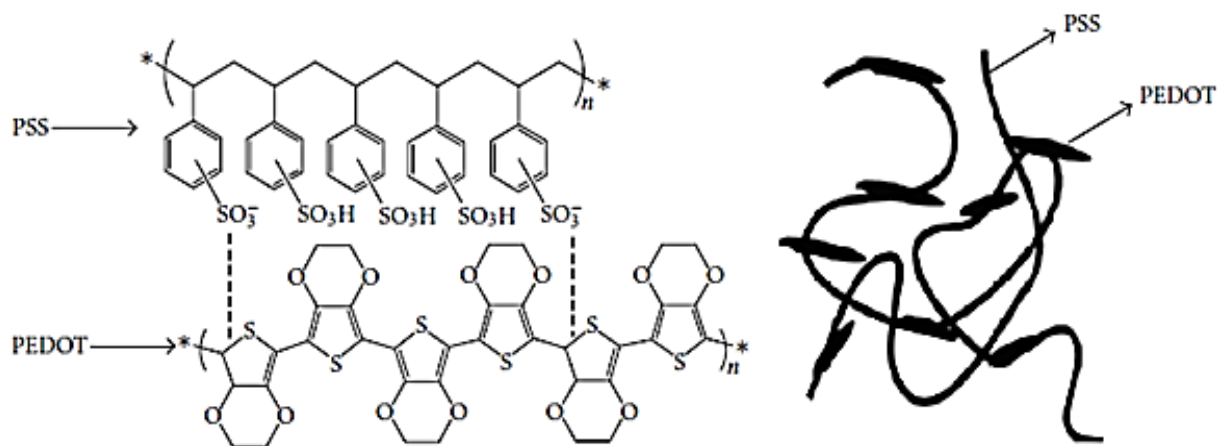


Figure II. 5 : *Structure moléculaire de (PEDOT : PSS) [12].*

1.3.1. Dopage secondaire de (PEDOT : PSS)

L'ajout de certains solvants polaires tel que l'éthylène glycol (EG), le Diméthylsulfoxyde DMSO, Diméthylformamide DMF ou tétrahydrofurane (THF) dans une solution de (PEDOT : PSS) à température ambiante augmente la conductivité électrique de cette solution de plusieurs ordres de grandeurs [13]. Ce type de traitement est souvent appelée « Dopage secondaire ».

Généralement, le dopage secondaire le plus efficace est le dopage par addition d'EG et DMSO, par contre l'augmentation de la conductivité électrique est moins remarquable si du DMF ou du THF était ajouté [13]. Sans dopage secondaire, les grains conducteurs de (PEDOT : PSS) sont recouverts d'une très fine couche de matériau PSS isolant de sorte que les mélanges de polymères ressemblent à grains conducteurs dans une matrice PSS. Lors de l'ajout de solvant, le PSS en excès est séparé en phases dans des domaines isolants riches en PSS, tandis que les grains (PEDOT : PSS) hautement conducteurs fusionné pour former un réseau conducteur tridimensionnel [14].

1.4. Le diméthylsulfoxyde (DMSO)

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) est un liquide organique incolore inodore et soluble dans l'eau. Le DMSO est comme le diméthylformamide (DMF) ou la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), un solvant polaire, la polarité de la liaison S-O implique la formation de fortes liaisons hydrogène responsables de cette importante solubilité. Les liaisons hydrogène entre l'eau et le DMSO sont environ 30% plus fortes que les liaisons eau-eau [15]. Il possède un champ d'utilisation très large comme solvant réactionnel, de polymérisation, d'extraction, de pesticides, de nettoyage et de décapage, notamment pour les peintures et pour les résines de circuits imprimés, ainsi que comme réactif de laboratoire. Le DMSO sert également d'agent de cryoconservation et est utilisé pour ses propriétés thérapeutiques dans diverses applications médicales, paramédicales et vétérinaires [15]. Lorsque le DMSO a été mélangé avec (PEDOT : PSS) la conductivité électrique augmente simultanément, il a été confirmé que le montant de PSS et la surface du film mince avait été changé lors du mélange de DMSO [16].

1.5. L'éthylène glycol (EG)

L'éthylène glycol est un liquide hygroscopique incolore et inodore à une masse moléculaire relativement faible, utilisé comme une matière première pour la synthèse de nombreux produits techniques essentiels tels que le polyester (PS), le poly (téréphtalate d'éthylène) (PET), les esters et éthers de glycol [17].

L'éthylène glycol est également utilisé dans les condensateurs et les échangeurs de chaleur, comme solvant, comme liquide de freins...etc [17]. L'ajout de L'éthylène glycol (EG) dans le (PEDOT : PSS) augmente la conductivité de 3 ordres de grandeur par rapport à celle observée pour le (PEDOT : PSS) pur et favorise la formation de monocouches bien connectées de PEDOT et de PSS (figure II. 6), ce qui donne une conductivité électrique élevée [18].

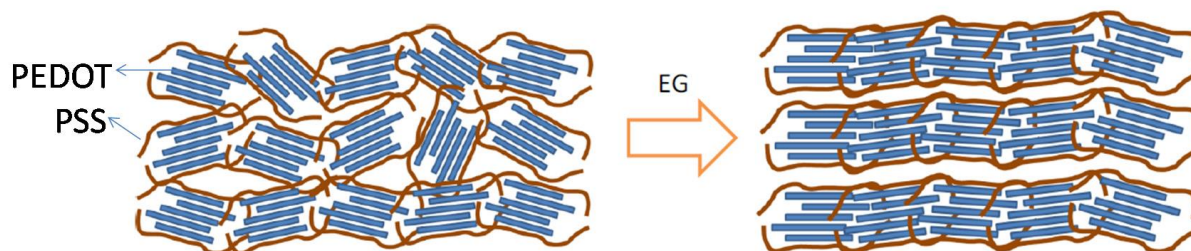


Figure II. 6 : *Changement morphologique dans le film (PEDOT : PSS) après l'ajout de l'éthylène glycol (EG) [4].*

1.6. Différentes formulations du (PEDOT : PSS)

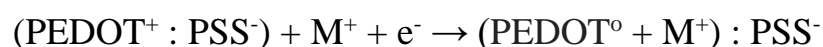
Le groupe Heraeus a été au cœur du développement et de la distribution de diverses formes de (PEDOT : PSS). Les différentes formulations de (PEDOT : PSS) sont [11] :

- **PH500** : peu visqueux (8-25 mPas) et moins conducteurs que les autres formulations, ce type de (PEDOT : PSS) utilisé en tant que transporteur de trous dans les cellules solaires organiques.
- **PH100** : possède une grande conductivité électrique et une grande viscosité (15-50 mPas). A cause de ses propriétés électriques importantes, le PH100 est le plus utilisé dans le domaine de la thermoélectricité.
- **P HC V4** : C'est la formulation la plus visqueuse du (PEDOT : PSS) (100-25 mPas).
- **F010** : utilisé généralement dans la fabrication de cellules photovoltaïque inverse.
- **P JET 700** : adapté pour l'impression jet d'encre.
- **Poly Ink HC** : encre aqueuse, imprimable par jet d'encre [11].

2. Critères de performance des matériaux

2.1. Propriétés électrique de PEDOT

Le Poly (3,4-éthylendioxythiophène) a beaucoup d'intérêt en tant que polymère conjugué en raison de sa conductivité électrique élevée, de sa excellente stabilité chimique et de ses bonnes propriétés optiques. Cependant, ce polymère présente un inconvénient majeur : sa faible solubilité. A cet effet, Le PEDOT initialement insoluble dans l'eau forme avec le PSS une suspension assez stable en milieu aqueux. La réaction de (PEDOT : PSS) dans un dispositif électrochimique peut être décrite par la réaction suivante :



Où PEDOT^+ est la forme oxydée du polymère, PEDOT^0 la forme réduite du polymère, M^+ un cation et e^- un électron [19].

2.2. Equations de base :

Les phénomènes thermoélectriques impliquent la présence simultanée de courants électriques et thermiques. Trois effets thermoélectriques distincts (effets Seebeck, Peltier et Thomson) sont identifiés et sont connus pour être liés entre eux par les relations de Kelvin. A l'aide des coefficients de transport, le comportement thermoélectrique peut être exprimé par [20] :

$$\begin{cases} \vec{I} = \sigma(\vec{E} - s \vec{\nabla} T) \\ \vec{J} = T s \vec{I} - k \vec{\nabla} T \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

Ou

$$\begin{pmatrix} \vec{I} \\ \vec{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & \sigma S \\ \sigma S & k/T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E} \\ -\vec{\nabla} T \end{pmatrix} \quad (\text{II. 2})$$

Où, E le champ électrique, A le courant d'entropie, J la densité de courant thermique, σ la conductivité électrique, K la conductivité thermique, S coefficient de Seebeck, T la température et I le courant électrique [20].

2.3. Paramètres de facteur de mérite

2.3.1. Conductivité électrique

Expérimentalement, la conductivité électrique de (PEDOT : PSS) est généralement déterminée en déposant des films minces uniformes sur un substrat non conducteur. La résistance de la feuille R_{sq} est mesurée via des sondes à quatre points ou à deux points. La résistivité ρ ou son inverse, la conductivité électrique σ , sont calculées en multipliant la résistance de la feuille R_{sq} par l'épaisseur de la couche e_p [21].

$$\sigma = \rho^{-1} = R_{sq} e_p \quad (\text{II. 3})$$

Typiquement, plusieurs modèles de conduction peuvent être considérés, le plus connu d'entre eux est le modèle de Mott. Le modèle de Mott ou modèle de saut à distance variable (Variable Range Hopping (VRH)) est applicable aux systèmes fortement désordonnés. Le processus de saut est assisté par les phonons (vibrations du réseau). Dans ces systèmes, le porteur de charge saute d'un site i (en dessous du niveau de Fermi) à un site j (au-dessus du niveau de Fermi) seulement lorsque ces sites sont proches énergétiquement et pas nécessairement proches voisins, en négligeant les interactions entre porteurs de charges [22]. La conductivité électrique dépend de la température dans les matériaux organiques dopés tels que (PEDOT : PSS) peut être décrite dans le cadre de modèle du saut à distance variable (variable range Hopping) (VRH) tel que [23] :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^\alpha \quad (\text{II. 4})$$

$$\sigma_0 = \gamma_0 e^2 l^2 N(E_F) \quad (\text{II. 5})$$

$$T_0 = \frac{m \alpha^3}{K_B N(E_F)} = \frac{4}{K_B N(E_F) \xi} \quad (\text{II. 6})$$

L'insertion des équations (II.5) et (II.6) dans l'équation (II.4) donne :

$$\sigma = \gamma_0 e^2 l^2 N(E_F) \exp\left(-\frac{4}{K_B T N(E_F) \xi}\right)^\alpha \quad (\text{II. 7})$$

Avec,

γ_0 : La fréquence du phonon, peut être évaluée en utilisant la température de Debye, e : la charge élémentaire d'un électron, l : La distance entre deux sites voisins, K_B : La constante de Boltzmann, $N(E_F)$: La densité des états au niveau de Fermi, m : constante dimensionnel, α : coefficient de décroissance de la fonction d'onde en fonction de l'état localisé dans le processus de saut [23] et T_0 est la température caractéristique de Mott, correspond à la plus haute barrière énergétique rencontrée par une charge lors du transport par sauts. Elle permet de donner aussi une estimation du degré de désordre dans le matériau étudié. On obtient $\alpha = 1/4$ pour le transport à 3D et $\alpha = 1/2$ pour le transport à 1D [22].

Selon le modèle du saut à distance variable (VRH), les propriétés électriques du (PEDOT : PSS) sont illustrées dans le tableau II. 1 [23] :

ξ la longueur effective de localisation (nm)	8.2
l la distance entre deux sites voisins (nm)	30-40
$N(E_F)$ la densité des états au niveau de Fermi (eV. cm ³) ⁻¹	1.4×10^{17}

Tableau II.1 : les paramètres électrique du (PEDOT : PSS) [23].

2.3.2. Coefficient de Seebeck

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, l'effet Seebeck est un phénomène physique de transport de chaleur, lorsqu'on applique un gradient de température à un semi-conducteur

relié à deux électrodes et les deux extrémités de semi-conducteur soumis à des températures différentes T1 et T2 une différence de potentiel sera créée [24]. Dans le cas de semi-conducteurs de types P comme le (PEDOT : PSS) la différence de potentiel générée sera négative, la différence de potentiel δV liée à la différence de niveau de Fermi par la relation [11] :

$$S = -\frac{\pi^2 K_B^2 T}{3e} \left[\frac{d \ln(\sigma(E))}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (\text{II. 8})$$

$$\sigma = \gamma_0 e^2 l^2 N(E_F) \exp\left(-\frac{4}{K_B T N(E_F) \xi}\right)^\alpha \quad (\text{II. 9})$$

$$N(E_F) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E_F} \quad (\text{II. 10})$$

Remplaçons (II.9) et (II.10) dans (II.8) on obtient :

$$S = \frac{\pi^2 K_B^2 T}{2e E_F} = \frac{\pi^2 K_B^2 T}{2e} \frac{2m}{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} \quad (\text{II. 11})$$

La relation (II.11) nécessite la connaissance de l'énergie de fermi, E_F , qui est calculé à partir de la relation suivante :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma(E)^2}{K_B T} \right) - K_B T \ln \frac{N}{n} \quad (\text{II. 12})$$

Alors :

$$S = \frac{\pi^2 K_B^2 T}{2e} \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma(E)^2}{K_B T} \right) - K_B T \ln \frac{1}{C} \right)^{-1} \quad (\text{II. 13})$$

Avec, $C = n / N$ est une estimation directe du niveau d'oxydation dans le polymère conducteur, qui contient N états localisés et n porteurs de charge. En transport de saut, le coefficient de Seebeck est proportionnel au niveau de fermi E_F , K_B la constante de Boltzmann, \hbar la constante de Planck, e la charge élémentaire et T la température [25,11].

2.3.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique totale des matériaux thermoélectriques est la somme de deux contributions : la contribution électronique K_e (porteurs de charge) et la contribution optique K_p (phonons) [26] :

$$K = K_e + K_p \quad (\text{II. 14})$$

$$K_e = LT\sigma \quad (\text{II. 15})$$

Où, L : le facteur de Lorentz, σ : la conductivité électrique de polymères.

2.4. Rendement maximal d'un générateur thermoélectrique

Le rendement d'un module thermoélectrique est donné par la relation (II.16) [24] :

$$\eta = \eta_{carnot} \cdot \eta_r = \frac{\Delta T}{T_C} \frac{r}{(r+1) - \frac{\Delta T}{2T_C} + \frac{(r+1)^2}{zT_C}} \quad (\text{II. 16})$$

Avec

$$r = \frac{R_c}{R_i} \quad \text{et} \quad \eta_{carnot} = \frac{\Delta T}{T_C} \quad (\text{II. 17})$$

η_r : le rendement réduit.

Le rendement maximal peut-être trouvé en cherchant la solution de l'équation (II.18) :

$$\frac{\partial \eta_r}{\partial r} = 0 \quad (\text{II. 18})$$

$$\eta_{\max} = \eta_{carnot} \frac{\sqrt{1+ZT_m} - 1}{\sqrt{1+ZT_m} + \frac{T_F}{T_C}} \quad (\text{II. 19})$$

T_m : la temperature moyenne, η_r : le rendement réduit, R_c : la résistance de charge, R_i : la résistance électrique du module thermoélectrique, T_C : la temperature de côté chaud, T_F : la temperature de côté froid.

2.5. Le coefficient de performance maximal COP

Les flux de chaleur coté froid et coté chaude sont donnés par les relations suivantes [27] :

$$Q_F = S.I.T_F - \frac{1}{2}R.I^2 - K\Delta T \quad (\text{II. 20})$$

$$Q_C = S.I.T_C + \frac{1}{2}R.I^2 - K\Delta T \quad (\text{II. 21})$$

La puissance électrique nécessaire pour la production de ces flux est :

$$p = Q_C - Q_F = R.I^2 + S.I.\Delta T \quad (\text{II. 22})$$

Les coefficients de performances sont donnés par :

$$COP_F = \frac{Q_F}{p} \quad (\text{II. 23})$$

$$COP_C = \frac{Q_C}{p} \quad (\text{II. 24})$$

Alors

$$COP_F = \frac{S.I.T_F - \frac{1}{2}R.I^2 - K\Delta T}{R.I^2 + S.I.\Delta T} \quad (\text{II. 25})$$

$$COP_C = \frac{S.I.T_C + \frac{1}{2}R.I^2 - K\Delta T}{R.I^2 + S.I.\Delta T} \quad (\text{II.26})$$

L'intensité de courant optimale I_{Opt} est celle pour laquelle le COP atteint sa valeur maximale, c'est-à-dire l'intensité pour laquelle l'équation (II.26) est vérifiée.

$$\frac{\partial COP}{\partial I} = 0 \quad (\text{II. 27})$$

Avec, K : la conductivité thermique ($\text{w.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$) et I : intensité de courant (A).

L'intensité de courant optimale I_{Opt} s'écrit sous la forme :

$$I_{Opt} = \frac{K \cdot \Delta T}{S \cdot T_m} (1 + M) \quad (\text{II. 28})$$

Posons

$$M = \sqrt{1 + Z \cdot T_m} \quad (\text{II. 29})$$

$$T_m = \frac{T_C + T_F}{2} \quad (\text{II. 30})$$

Et

$$Z = \frac{S^2}{\rho \cdot \lambda} \quad (\text{II. 31})$$

Connaissant l'expression de l'intensité optimale, on déduit ensuite les autres grandeurs optimales (le coefficient de performance, le flux de chaleur coté froid et chaud, la puissance électrique) en injectant simplement l'équation (II.27).

$$COP_F = \frac{T_m}{\Delta T} \left(\frac{M-1}{M+1} \right) - \frac{1}{2} \quad (\text{II. 32})$$

$$COP_C = \frac{T_m}{\Delta T} \left(\frac{M-1}{M+1} \right) + \frac{1}{2} \quad (\text{II. 33})$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Hua Gu, Shouli Ming, Kiwen Lin, Hongtao Liu, Shuai Chen, Baoyang Lu, Jingkun Xu, Thermoelectric Properties of Poly (selenophene-co-3,4-ethylenedioxythiophene) via Electropolymerization. *Journal of electronic materials*, **2017** ; 46 : 3124 - 3130.
- [2] Andreas Elschner, Stephan Kirchmeyer, Wilfried Lövenich, Udo Merker Knud Reuter, PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, Taylor and Francis Group, LLC, **2011**.
- [3] Richard Balint, Nigel J. Cassidy, Sarah H. Cartmell, Conductive polymers : Towards a smart biomaterial for tissue engineering, *Acta Biomaterialia*, **2014** ; 10: 2341 - 2353.
- [4] Qingshuo Wei, Masakazu Mukaida, Kazuhiro Kiriara, Yasuhisa Naitoh, Takao Ishida, Recent progress on PEDOT- Based thermoelectric materials, *Materials (Basel)*, **2015** ; 8 : 732 - 750.
- [5] Chengqun Jiang, Guangming Chen, Xin Wang, High-conversion synthesis of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) by chemical oxidative polymerization. *Synthetic Metals*, **2012** ; 162 : 1968 - 1971.
- [6] Julie Oziat, Electrode 3D de PEDOT : PSS pour la détection de métabolites électrochimiquement actifs de *Pseudomonas aeruginosa*, Autre, Université de Lyon, **2016**.
- [7] Kenneth H. Skorenko, Austin C. Faucett, Jian Liu, Nicholas A. Ravvin, William E. Bernier, Jeffrey M. Mativetsky, Wayne E. Jones, Vapor phase polymerization and mechanical testing of highly electrically conductive poly (3,4-ethylenedioxythiophene) for flexible devices, *Synthetic Metals*, **2015** ; 209 : 297-303.
- [8] Belhadji Djamila, Synthèse et caractérisations de composites polyéthylendioxyde thiophene/Magnite-Fe, Mémoire de magister, Université d'Oran ES-Senia, **2010**.
- [9] Christine De Saint-Aubin, Conception de nouveaux matériaux conducteurs extensibles à base de multicouches de polyélectrolytes sur support silicone, *Matériaux*, Université de Haute Alsace – Mulhouse, **2013**.
- [10] Maxime Le Bail, Synthèse et formulation d'encre conductrices imprimables par jet d'encre pour l'électronique organique, *Electronique*, Université de Bordeaux, **2015**.

- [11] Salim Ferhat, Générateurs thermoélectriques imprimés sur substrats souples à base de matériaux hybrides pour des applications autour de la température ambiante, Université de Limoges, **2018**.
- [12] Jiao Li, Hua Zhang, Juncheng Liu, and Hui Qi, Influence of Alkaline Treatment with Ammonia Water on the Properties of PEDOT : PSS Films, *International Journal of Photoenerg*, **2012** ; 1–5.
- [13] Jianyong Ouyang, “Secondary doping” methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT : PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. *Displays*, **2013** ; 34(5) : 423 – 436.
- [14] X. Crispin, F. L. E. Jakobsson, A. Crispin, P. C. M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W. R. Salaneck, M. Berggren, The Origin of the High Conductivity of Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) –Poly (styrenesulfonate) (PEDOT–PSS) Plastic Electrodes, *Chem. Mater.*, **2006** ; 18 : 4354 - 4360.
- [15] Denis Bégin, Jérôme Lavoué, Michel Gérin, La substitution des solvants par le diméthylsulfoxyde, Université de Montréal, Faculté de médecine, Département de santé environnementale et santé au travail, Rapport, **2001**.
- [16] Ki-Hwan Hwang et al, Study on the effect of DMSO on the changes in the conductivity of PEDOT : PSS, *Functional Materials Letters*, **2018**.
- [17] L'éthylène glycol dans les antigels et les dégivrants, Fiche d'information sur l'éthylène glycol, **2015**.
- [18] Apsar Pasha, Syed Khasim, Omar A. Al-Hartomy, Mohana Lakshmi, K. G. Manjunathae, Highly sensitive ethylene glycol-doped PEDOT– PSS organic thin films for LPG sensing. *RSC Adv*, **2018** ; 8 :18074–18083.
- [19] Jérôme Garnier, Polymer electrochromism and surface plasmons combined on metallic diffraction gratings, Department of Physics, Chemistry and Biology Linköping University, Thèse de doctorat, **2008**.
- [20] Olga Bubnova, Xavier Crispin, Towards polymer-based organic thermoelectric generators, *Energy Environ. Sci.*, **2012** ; 5 : 9345.

- [21] Bendenia Chahrazed, Etude et simulation des propriétés électriques et optiques des cellules photovoltaïques Organiques multicouches, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Thèse de doctorat, **2019**.
- [22] Djellouli Abdelkader, Contribution à l'étude des propriétés thermiques et électriques des matériaux composites à base de polymères, Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, **2012**.
- [23] Alexandre Mantovani Nardes, René A. J. Janssen, Martijn Kemerink, A Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of PEDOT : PSS Thin Films, *Adv. Funct. Mater.*, **2008** ; 18 : 865–871.
- [24] Etienne.Y, Développement de modules thermoélectriques imprimés et flexibles pour des applications à température ambiante, Thèse de doctorat , Université Grenoble Alpes, **2016**.
- [25] Olga Bubnova, Magnus Berggren, Xavier Crispin, Tuning the Thermoelectric Properties of Conducting Polymers in an Electrochemical Transistor. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012** ; 134 : 16456–16459.
- [26] Renee Kroon, Desalegn Alemu Mengistie, David Kiefer, Jonna Hynynen, Jason D. Ryan, Liyang Yu, Christian Müller, Thermoelectric plastics : from design to synthesis, processing and structure–property relationships, *Chem. Soc. Rev.*, **2016** ; 45 : 6147-6164.
- [27] Damien SGORLON, Gilles FRAISSE, Julien RAMOUSSE, Conditions théoriques optimales de fonctionnement d'un élément thermoélectrique en mode refroidissement, incluant l'effet Thomson, Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement. Savoie Technolac – 73376, **2004**.

Chapitre III
Résultats et discussions

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés thermoélectrique de (PEDOT : PSS). Dans une première étape, nous examinons l'effet de la température sur la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique, ainsi l'influence de dopage secondaire sur la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck et nous déterminons le facteur de mérite à température ambiante pour le (PEDOT : PSS). Dans une deuxième étape, nous étudions le rendement thermoélectrique maximal et l'intensité de courant optimal d'un module thermoélectrique à base de (PEDOT : PSS). La troisième étape, est consacrée à l'étude de l'effet de la concentration des porteurs de charges sur la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck.

1. Etude de facteur de mérite ZT

Il est possible d'identifier le processus de transport de charges dans le (PEDOT : PSS), le (PEDOT : PSS + DMSO) et le (PEDOT : PSS +EG) en analysant la dépendance de la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck à la température.

1.1. La conductivité électrique de (PEDOT : PSS)

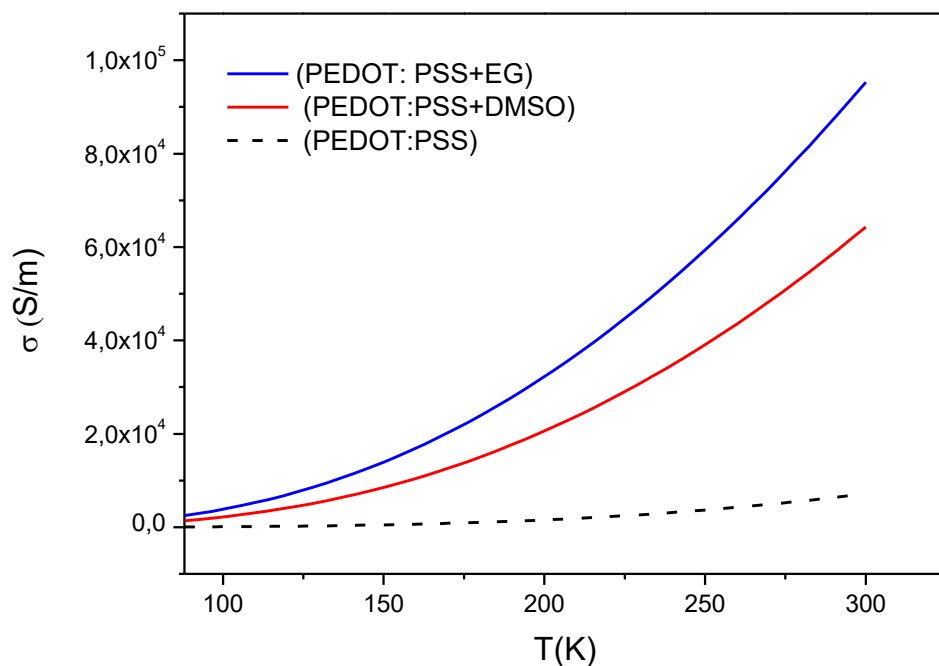


Figure III. 1 : la conductivité électrique de (PEDOT : PSS), de (PEDOT : PSS +EG) et de (PEDOT : PSS+DMSO) en fonction de la température.

La figure III.1, représente les variations de la conductivité électrique de (PEDOT : PSS) avant et après l'ajout des deux solvants l'éthylène glycol (EG) et diméthylsulfoxyde (DMSO) en fonction de la température. Sur cette figure, nous remarquons que la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température. Ceci est dû à l'activation de la mobilité thermique qui provoque un mode de transport polaronique. Dans le cas de (PEDOT : PSS) sans solvant ajouté, la valeur de la conductivité électrique σ est initialement de 100 S/cm à température ambiante. La conductivité électrique augmente progressivement avec l'ajout de solvants et passe par un maximum autour de 800S/cm dans le cas de solvant Diméthylsulfoxyde (DMSO) et un maximum de 953 S/cm dans le cas de solvant Ethylène glycol (EG). L'amélioration de la conductivité électrique de (PEDOT : PSS) après le dopage secondaire par les deux solvants provient de l'arrangement de la morphologie du polymère qui passe d'une conformation aléatoire (désordonnée) à une conformation linéaire (ordonnée) et la continuité entre les grains riche en PEDOT favorise le transport de charges ce qui provoque une augmentation de la mobilité de charges. On peut aussi dire que le dopage secondaire le plus efficace est également celui utilisant l'EG qui augmente la conductivité électrique du (PEDOT : PSS) jusqu'à 1000 S.cm⁻¹ à 300k.

1.2 Le coefficient de Seebeck de (PEDOT : PSS)

La figure III.2, représente l'évolution du coefficient de Seebeck de (PEDOT : PSS) sans dopage secondaire en fonction de la température. Sur cette figure, nous remarquons que l'amplitude du coefficient de Seebeck S augmente uniformément avec l'augmentation de la température. Le coefficient de Seebeck atteint une valeur de 70 μ V/k à 300k. La dépendance linéaire entre le coefficient de Seebeck et la température est due au mécanisme de transport provoqué par diffusion sous le gradient de température (entre 88-300k).

La figure III.2, montre que le coefficient de Seebeck S pour le polymère (PEDOT : PSS) est toujours positif quel que soit la valeur de la température, montrant un comportement de type p de (PEDOT : PSS).

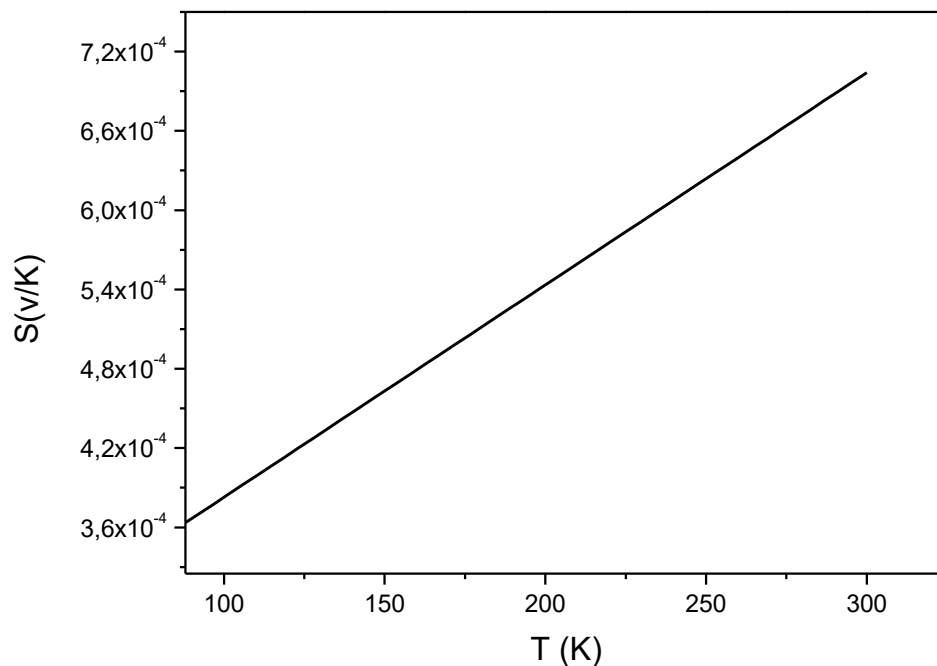


Figure III. 2 : *le coefficient de Seebeck de (PEDOT : PSS) en fonction de la température sans dopage secondaire.*

La figure III.3, représente l'évolution du coefficient de Seebeck après le dopage secondaire par l'ajout des deux types de solvants, le DMSO et l'EG en fonction de la température. L'allure de la courbe reste la même avant et après les dopages secondaire (constante dans l'amplitude), ainsi nous remarquons que les deux courbes sont presque confondues.

A la température ambiante, les valeurs des coefficients de Seebeck sont respectivement de l'ordre de $73 \mu\text{V/k}$ pour le (PEDOT : PSS+DMSO) et $78 \mu\text{V/k}$ pour le (PEDOT : PSS+EG) presque la même valeur avant le dopage (figure III.2). Donc l'ajout et la nature de ces solvants n'a aucune influence sur le pouvoir thermoélectrique (coefficient de Seebeck). Il reste relativement constant, et aucun des traitements appliqués ne fait varier significativement le coefficient de Seebeck. Ceci indique que l'ajout de solvant provoque une augmentation de la mobilité de charge et non de la concentration des porteurs de charges car le coefficient de Seebeck dépend aussi de la position du niveau de Fermi et donc du dopage.

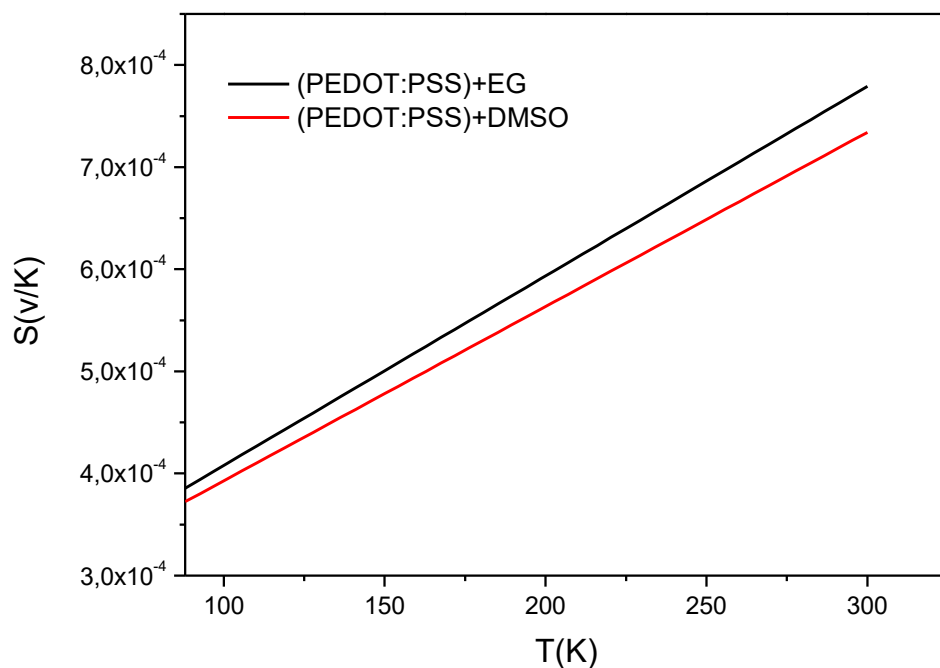


Figure III. 3 : le coefficient de Seebeck de (PEDOT : PSS) en fonction de la température après le dopage secondaire par les deux solvants l'EG et DMSO.

1.3 La conductivité thermique de (PEDOT : PSS)

La figure III.4, représente la variation de la conductivité thermique du (PEDOT : PSS) en fonction de la température. Sur cette figure, nous remarquons que la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de la température. Elle atteint une valeur de $0.24 \text{ Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$ pour une température de 300k. Les faibles valeurs de la conductivité thermiques permet d'obtenir des bon propriétés thermoélectriques de (PEDOT : PSS). Ce qui permet de donner un facteur de mérite plus important et plus élevée à cause de la dépendance inverse des deux paramètres (le coefficient de Seebeck et le facteur mérite).

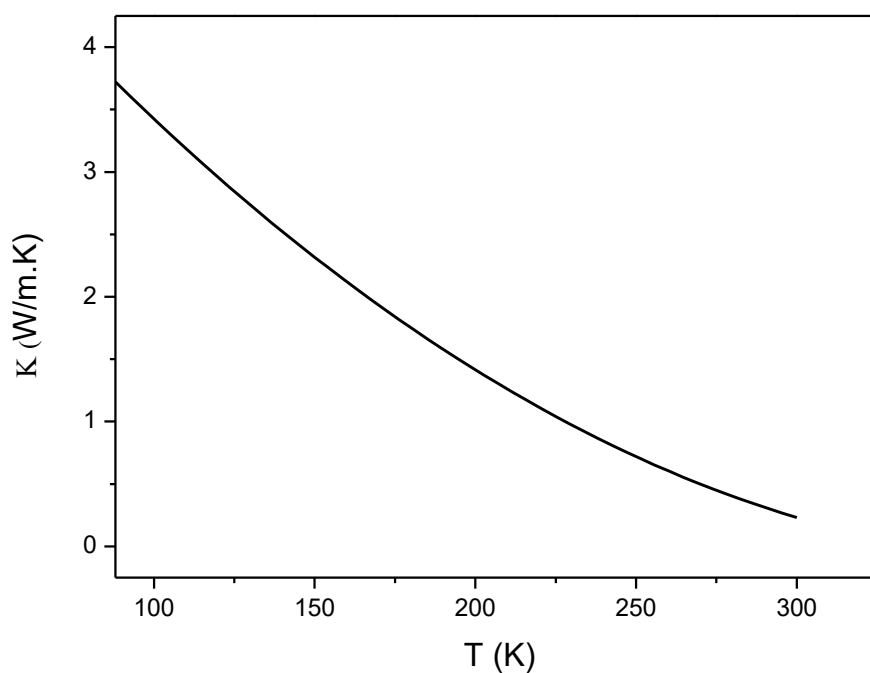


Figure III. 4 : *la conductivité thermique de (PEDOT : PSS) en fonction de la température.*

1.4. Le facteur de mérite en fonction de la température

La figure III.5, représente les variations de facteur de mérite ZT en fonction de la température.

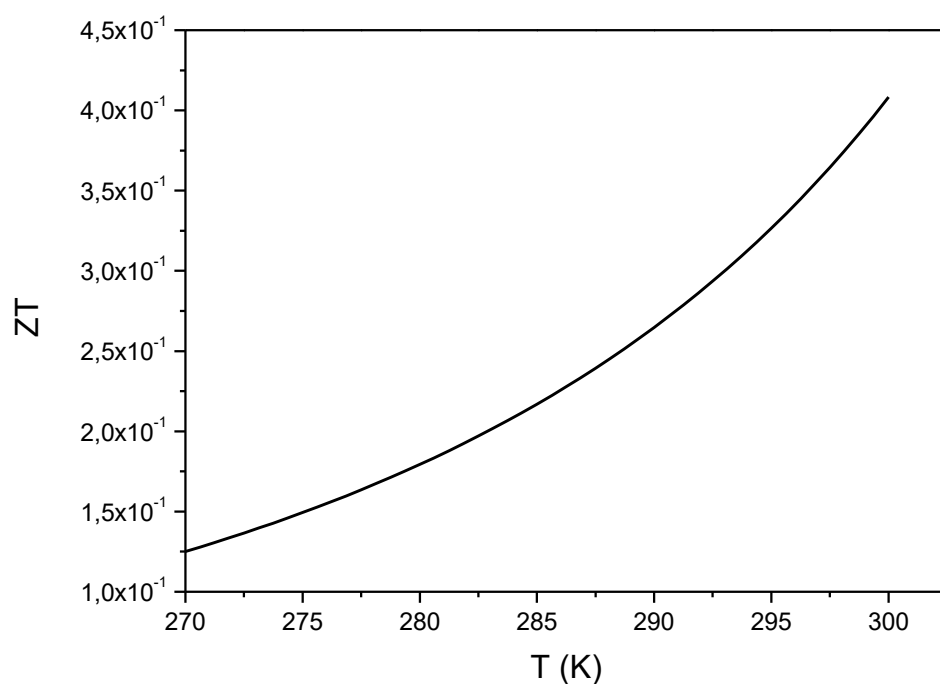


Figure III. 5 : *le facteur de mérite de (PEDOT : PSS) en fonction de la température.*

Sur cette figure, nous observons que ZT augmente avec l'augmentation de la température, pour atteindre un maximum de 0,42 à 300K. Cette grande valeur de facteur de mérite, est due à la faible conductivité thermique (environ $0.24 \text{ W.m}^{-1}\text{k}^{-1}$), à la conductivité électrique élevée 953 S.cm^{-1} (c.-à-d. une faible résistance électrique) et au coefficient de Seebeck élevée $70 \mu\text{V.k}^{-1}$. La valeur maximale du facteur de mérite trouvée correspond à la valeur théorique du matériau étudié. Le facteur de mérite permet de calculer les deux paramètres suivants : le rendement maximal et l'intensité de courant optimale d'un module thermoélectrique.

2. Le rendement maximal d'un module thermoélectrique à base de (PEDOT : PSS)

La figure III.6, représente la variation du rendement maximal d'un module thermoélectrique en fonction de facteur de mérite ZT , nous utilisons l'équation II.20. Nous remarquons que le rendement d'un module thermoélectrique augmente si le facteur de mérite augmente.

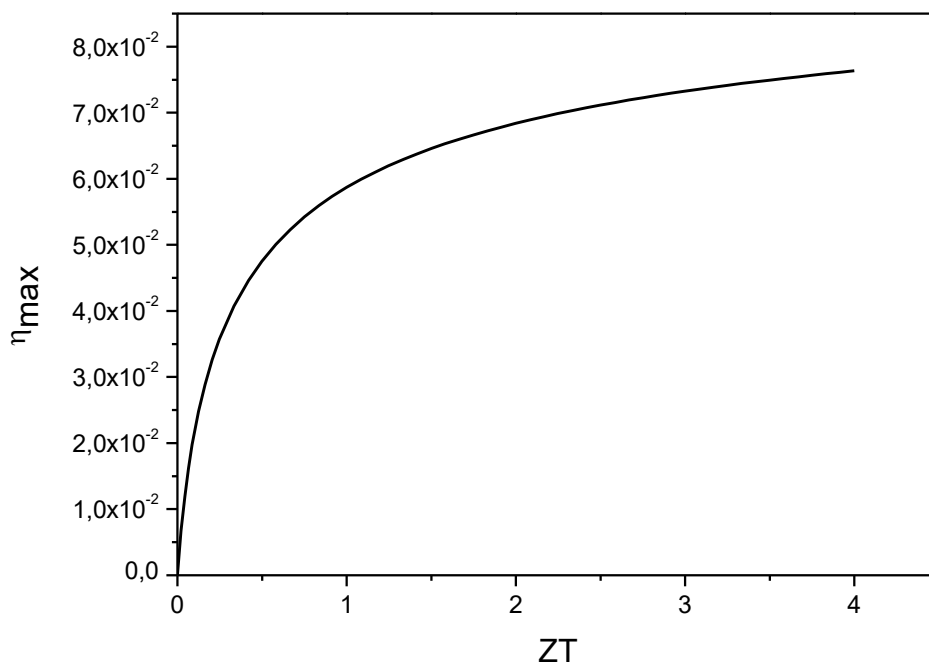


Figure III. 6 : Le rendement maximal d'un module thermoélectrique en fonction de facteur de mérite ZT .

Pour un gradient de température $\Delta T=30\text{k}$ ($T_C=300\text{K}$ et $T_F=270\text{K}$), le rendement obtenu est de 44 % pour $ZT= 0.42$ ce qui signifie suivant le cas (génération d'électricité ou réfrigération) que la chaleur traversant le matériau, convertie en électricité correspondra à 44% de la puissance

maximum théoriquement atteignable, ou bien que la chaleur extraite par le refroidissement correspondra à 44 % de la puissance théoriquement extractible

3. L'intensité de courant optimale

L'intensité correspondant au fonctionnement optimal est celle pour laquelle le coefficient de performance COP atteint sa valeur maximale. La figure III.7, montre la variation de l'intensité de courant optimale d'un module thermoélectrique à base de (PEDOT : PSS) d'épaisseur 1.4 mm, avec une section de 1.4 mm² en fonction de la température. L'allure de cette courbe montre une croissance de l'intensité de courant avec l'augmentation de la température, pour cela on peut dire que la température a un effet non linéaire sur la thermoélectricité.

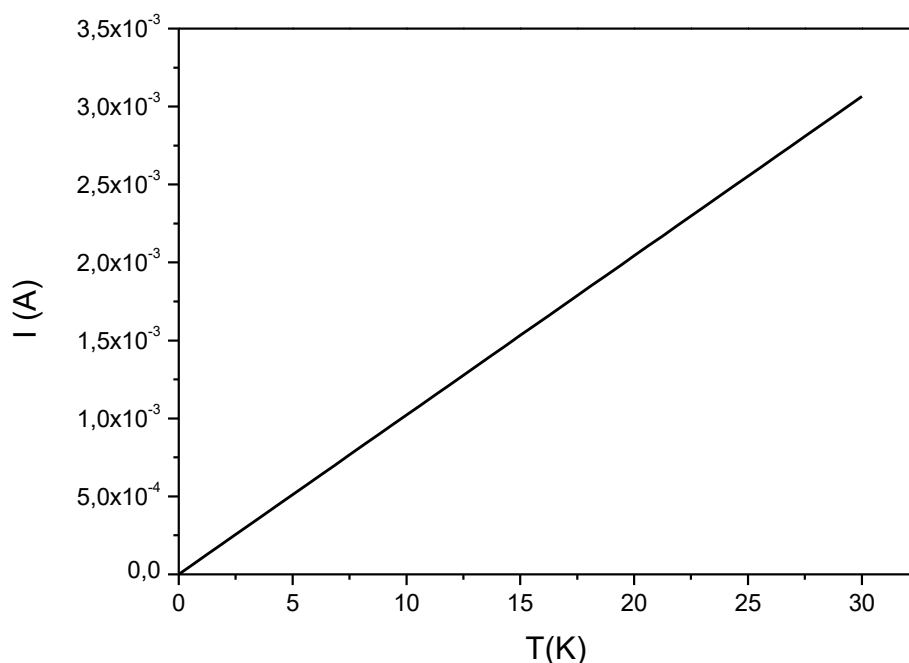


Figure III. 7 : L'intensité de courant optimale en fonction de la température.

La figure III.8, représente la variation de l'intensité de courant optimal (I_{Opt}) d'un module thermoélectrique à base de (PEDOT : PSS) en fonction de facteur de mérite ZT. Nous remarquons que l'intensité de courant optimal augmente progressivement avec l'augmentation de facteur de mérite. Elle montre que, pour une valeur de $ZT = 0,42$ l'intensité de courant optimale obtenue par un module thermoélectrique à base de (PEDOT : PSS) est de l'ordre $1,35 \times 10^{-4}$ A.

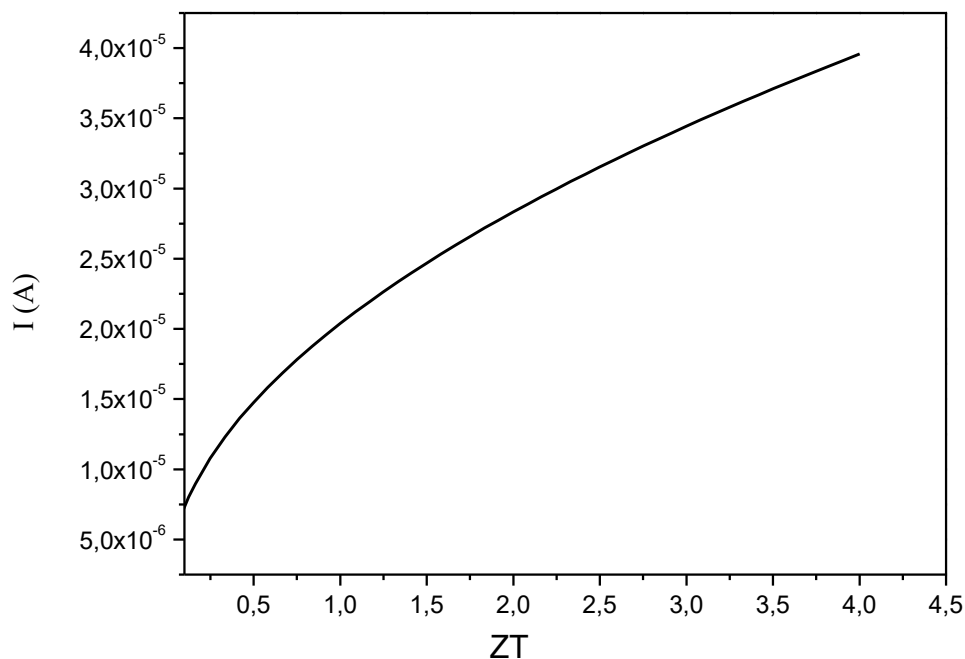


Figure III. 8 : *L'intensité de courant optimale en fonction de facteur de mérite ZT.*

L'utilisation des équations (II.24) et (II.25) de chapitre II, donne un coefficient de performance COP (chaude) de 8.41 et un coefficient de performance COP (froide) de 7.41.

4. Effet de la concentration des porteurs de charges

Dans cette partie de notre travail, la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck et le facteur de puissance sont analysées en fonction de la concentration des porteurs de charges.

4.1. La conductivité électrique en fonction et de la concentration des porteurs de charges

La figure III. 9, représente l'évolution de la conductivité électrique de (PEDOT : PSS) en fonction de la concentration des porteurs de charges n . Nous remarquons que La conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charges, cela est due au dopage par oxydation qui consiste à introduire des espèces accepteurs (PSS) le long de la chaîne moléculaire de PEDOT. Ceci provoque une augmentation remarquable de la conductivité électrique de (PEDOT : PSS).

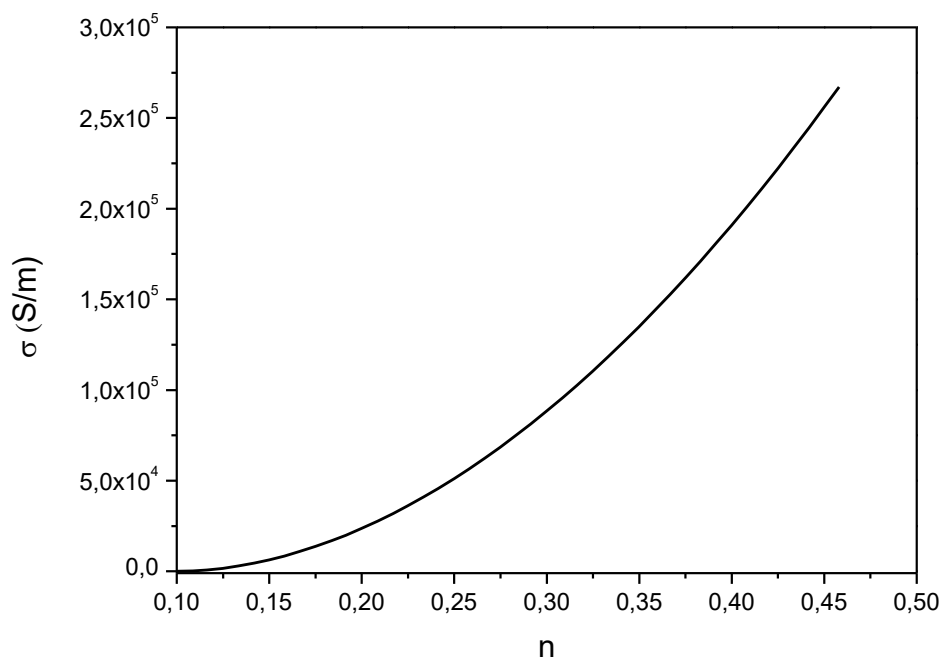


Figure III. 9 : la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charges à 300k.

4.2. Le coefficient de Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charges

La Figure III. 10, représente la variation de coefficient de Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charges à température ambiante. Cette figure montre globalement une décroissance de coefficient de Seebeck en fonction de la concentration de porteurs des charges. Une augmentation de la concentration de porteurs des charges s'accompagne généralement d'une diminution du coefficient de Seebeck, cela peut être expliqué par la position du niveau de Fermi dans la bande d'énergie : à fort taux de dopage, le niveau de Fermi est déplacé vers la bande de conduction, et réduit ainsi l'énergie associée au transport de porteurs des charge et donc diminue le coefficient de Seebeck.

Le coefficient de Seebeck pour le (PEDOT : PSS) est positif, et pour une concentration de porteur de charge de 30%, on peut atteindre une valeur de $70 \mu\text{V}\cdot\text{k}^{-1}$ à 300k.

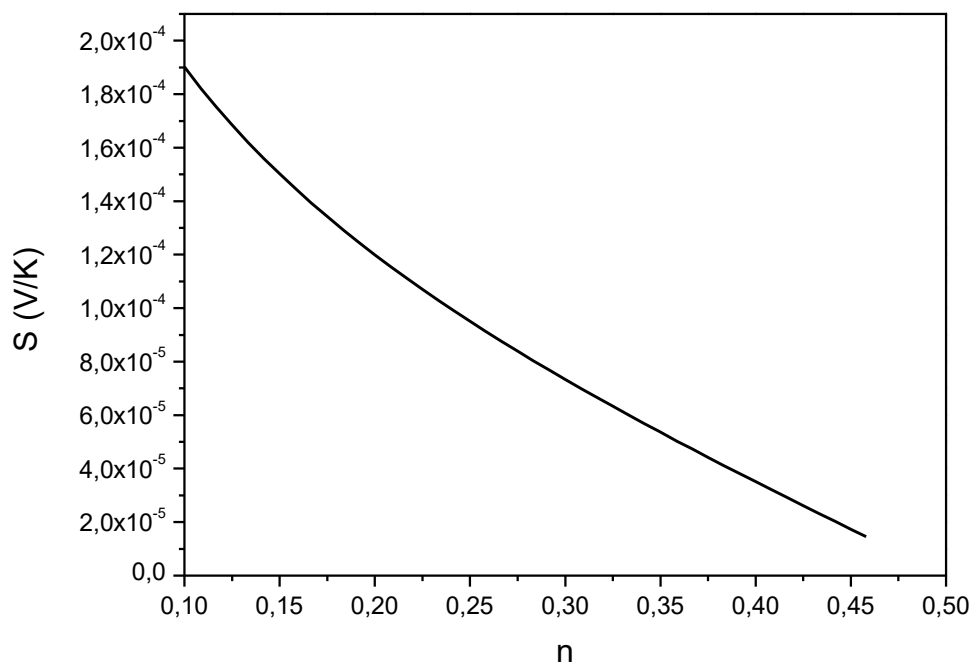


Figure III. 10 : le coefficient de Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charges à 300k.

4.3. Facteur de puissance de (PEDOT : PSS) en fonction de la concentration des porteurs de charges

La figure III.11, représente l'évolution de facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charges n à température ambiante. Nous observons que le facteur de puissance augmente progressivement en fonction de la concentration des porteurs de charges pour atteindre un maximum de $469 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 30%. La corrélation entre la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck peut conduire à une augmentation du facteur de puissance. Comme il est représenté sur la figure III.11, on observe une légère augmentation du facteur de puissance pour des faibles concentrations. On obtient donc un compromis entre une conductivité électrique légèrement élevée et un coefficient de Seebeck faible.

Pour des concentrations des porteurs de charges plus élevés, le facteur de puissance diminue progressivement en fonction de la concentration des porteurs des charges. D'une part, cette diminution s'explique par la diminution de l'énergie d'activation de (PEDOT : PSS) et d'autre part la diminution de coefficient de Seebeck.

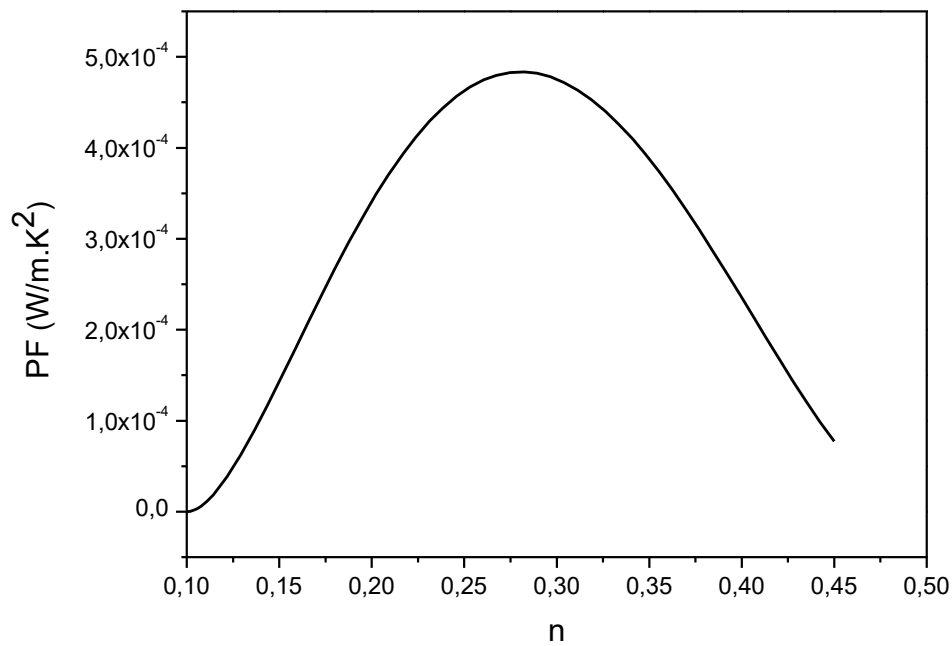


Figure III. 11 : *Facteur de performance en fonction de la concentration des porteurs de charges.*

Il est donc évident que la concentration de porteurs des charges n , devra être judicieusement ajustée pour obtenir à la fois une conductivité électrique et un coefficient de Seebeck élevés, et maximiser le facteur de puissance PF.

*Conclusion générale
et perspectives*

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire s'est focalisé sur l'étude et l'optimisation des propriétés thermoélectriques du polymère conducteur conjugué, le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) ou PEDOT dopé par le poly (styrène sulfonate) de sodium (PEDOT : PSS).

La problématique traitée s'articule autour de l'optimisation et l'amélioration des propriétés thermoélectriques de (PEDOT : PSS). Nous avons commencé notre mémoire par une introduction générale dans laquelle nous avons posé le problème étudié. Dans le premier chapitre, nous avons présenté des concepts généraux sur les polymères conducteurs ainsi que des notions sur la thermoélectricité. Dans le second chapitre, nous avons défini le polymère conducteur étudié et les formalismes mathématiques que nous avons utilisé pour calculer les propriétés thermoélectriques. Le troisième chapitre est consacré à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus.

L'étude théorique des propriétés thermoélectriques de (PEDOT : PSS) est effectuée en utilisant le modèle de saut à distance variable (VRH). L'approche théorique dans ce travail a permis de calculer la conductivité électrique, la conductivité thermique, le coefficient de Seebeck et le facteur de mérite de (PEDOT : PSS) à température ambiante, ainsi le rendement maximal, le coefficient de performance COP et l'intensité de courant optimale d'un module thermoélectrique à base de (PEDOT : PSS). Enfin, Nous avons effectué une analyse des propriétés thermoélectrique de (PEDOT : PSS) en fonction de la concentration des porteurs de charges et nous avons déterminé le facteur de puissance maximal.

D'après les résultats obtenue, nous avons montré que le dopage secondaire de (PEDOT : PSS), notamment par traitement à l'EG, permet d'augmenter la conductivité électrique du matériau de plusieurs ordres de grandeur sans affecter le coefficient de Seebeck grâce à une modification morphologique de ce polymère. Ce travail a montré aussi que le (PEDOT : PSS) c'est un bon candidat pour la thermoélectricité, malgré leur faible conductivité thermique, il possède une conductivité électrique élevé (953 S/cm), ce qui permet de donner un facteur de mérite de l'ordre 0.42 à température ambiante. Ensuite, nous avons constaté que par un module thermoélectrique à base de (PEDOT : PSS) on obtient un rendement maximal de l'ordre de 44 % et une intensité de courant optimal d'environ 1.35×10^{-4} A à température ambiante.

En fonction de la concentration des porteurs de charges, nous avons remarqué que La corrélation entre la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck peut conduire à une

augmentation du facteur de puissance qui atteint un maximum de $469 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à une concentration de 30%.

Plusieurs perspectives peuvent être dégagées suite à ce travail, telles que :

En ce qui concerne les matériaux, il est nécessaire de continuer à accroître le ZT des polymères conducteurs soit par l'utilisation des autres solvants pour améliorer leurs conductivité électrique ou bien de chercher de nouveaux types de polymères plus performant que le (PEDOT : PSS) pour de futures dispositifs.

Il faut souligner que ce domaine de recherche est jeune, et on peut donc envisager une grande marge d'amélioration des propriétés thermoélectriques par exemple on peut améliorer le coefficient de Seebeck par la modification de niveau de Fermi des matériaux organiques dans les années à venir.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو المساهمة في دراسة الخواص الكهروحرارية للبوليمرات الموصلة. حيث تهتم هذه الذاكرة بالبحث عن الخصائص الكهروحرارية للمواد التي تعتمد على بوليمر متقارن وهو بولي (3.4-إيثيلين ديوكسي ثيوفين) مخدر ببولي الصوديوم (سلفات الستايرين). لقد درسنا الناقلية الكهربائية، معامل سيبك والناقلية الحرارية بدلالة درجة الحرارة، من خلال هذه النتائج استنتجنا عامل الجدارة الذي قدر بحوالي 0.42 في درجة الحرارة العادية مع كفاءة قصوى قدرت بحوالي 44٪. بعد ذلك، درسنا كثافة التيار المثالية بدلالة درجة الحرارة وكذلك تحديد معامل الأداء. أخيرًا قمنا بتحليل تأثير تركيز ناقلات الشحنة على مختلف الخواص الكهروحرارية لهذا البوليمر وقد تم إجراء هذه الدراسة النظرية باستخدام نموذج التنقل المتغير المدى.

ثبت لنا أن إضافة المنشطات الثانوية لهذا البوليمر تزيد من الناقلية الكهربائية للمادة دون التأثير على معامل سيبك، مما يحسن الخواص الكهروحرارية لهذا الأخير. من ناحية أخرى، نوضح التأثير العكسي لتركيز ناقلات الشحنة على الخواص الكهروحرارية للبوليمرات الناقلية.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات الموصلة، معامل سيبك، عامل الجدارة، الناقلية الكهربائية، الكهروحرارية، الناقلية الحرارية.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'apporter une contribution à l'étude théorique des propriétés thermoélectriques des polymères conducteurs. Ce mémoire s'intéresse aux propriétés thermoélectriques de matériaux basés sur un polymère conjugué semi-conducteur, le poly (3,4-éthylènedioxythiophène), ou PEDOT dopé par le poly (styrène sulfonate) de sodium (PSS). Nous avons étudié les variations de la conductivité électrique, de coefficient de Seebeck et de la conductivité thermique en fonction de la température. Cela nous amènera à d'obtenir un facteur de mérite de l'ordre de 0,42 à 300K avec un rendement de 44%. Ensuite, nous avons étudié l'intensité de courant optimale en fonction de la température et définir le coefficient de performance COP. Enfin nous analysons l'effet de la concentration des porteurs de charges sur les différents paramètres thermoélectriques. L'étude théorique des propriétés thermoélectriques est effectuée en utilisant le modèle de Mott ou modèle de saut à distance variable (VRH).

On prouve que Le dopage secondaire du (PEDOT : PSS), permet d'augmenter la conductivité électrique du matériau sans interagir avec son coefficient Seebeck ce qui améliorer les propriétés thermoélectrique des polymères. D'autre part, nous démontrent l'effet inverse de la concentration des porteurs de charges sur les paramètres thermoélectriques.

Mots clés : polymères conducteurs, Coefficient de Seebeck, Facteur de mérite, Dopage secondaire, la thermoélectricité, La conductivité électrique, la conductivité thermique.

Abstract

The aim of this work is to bring a theoretical study contribution to the thermoelectric properties of conductive polymers. This memory is interested in the thermoelectric properties of materials based on a conjugated polymer, poly (3,4-ethylenedioxythiophene), or PEDOT doped with sodium poly (styrene sulfonate) (PSS). We have studied the electrical conductivity, the Seebeck coefficient and the thermal conductivity as a function of temperature which will lead us to give a merit factor of about 0.42 to 300K with a The maximum efficiency of 44%. Then, we studied the optimal current intensity as a function of the temperature and define the coefficient of performance COP. Finally, we analyze the effect of the concentration of charge carriers on the various thermoelectric parameters. Theoretical study of the thermoelectric properties is carried out using the model of Mott or model of variable range hopping (VRH).

It is proved that the secondary doping of (PEDOT : PSS) increases the electrical conductivity of the material without interacting with its Seebeck coefficient, which improves the thermoelectric properties of the polymers. On the other hand, we demonstrate the inverse effect of the concentration of charge carriers on thermoelectric parameters.

Keywords : Conductive polymer, Seebeck coefficient, merit factor, Secondary doping, thermoelectricity, the electrical conductivity, the thermal conductivity.