

UNIVERSITÉ DE TOURS

École Doctorale EMSTU
Laboratoires GREMAN-PCM2E

THÈSE présenté par :
Damien BRAULT
soutenu le : 13 décembre 2018

pour obtenir le grade de : Docteur de l'université François - Rabelais de Tours
Discipline/ Spécialité : Sciences des Matériaux

Synthèse et caractérisation thermoélectrique de polyaniline dopée

THÈSE DIRIGÉE PAR :

M. LIMELETTE PATRICE	Maître de Conférences HDR, GREMAN, Université de Tours
M. SCHMALTZ BRUNO	Maître de Conférences HDR, PCM2E, Université de Tours

RAPPORTEURS :

M. AUBERT PIERRE-HENRI	Professeur, LPPI, Université de Cergy-Pontoise
M. LUCAS BRUNO	Maître de Conférences HDR, χ LIM, Université de Limoges

JURY :

M. AUBERT PIERRE-HENRI	Professeur, LPPI, Université de Cergy-Pontoise
M. BRINKMANN MARTIN	Directeur de Recherche, Institut CHARLES SADRON, Université de Strasbourg
M. LIMELETTE PATRICE	Maître de Conférences HDR, GREMAN, Université de Tours
M. LUCAS BRUNO	Maître de Conférences HDR, χ LIM, Université de Limoges
M. SCHMALTZ BRUNO	Maître de Conférences HDR, PCM2E, Université de Tours
M. TRAN-VAN FRANÇOIS	Professeur, PCM2E, Université de Tours

INVITE :

M. OYHARÇABAL MATHIEU	Docteur-Chef de projet R&D , RESCOLL, Pessac
-----------------------	--

Une théorie qui rallie la majorité n'est pas nécessairement la bonne. La plupart de ceux qui l'on adoptée l'on fait, non pas au terme d'un examen critique, mais peut-être par conformisme et par inertie intellectuelle [...] Les théories hérétiques, non-orthodoxes jouent un rôle particulièrement important : elles empêchent les défenseurs de la théorie orthodoxe de s'endormir sur leurs lauriers [...]

Trinh Xuan Thuan (2002), "La mélodie secrète : ...et l'Homme créa l'univers", IX. La mélodie secrète : Le pari du scientifique, France, Fayard, p. 323-324

Remerciements

Cette thèse a été financé par la région Centre, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) et la société de recherche RESCOLL. Elle a été a été réalisé à l'Université de Tours au sein des laboratoires de Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie (PCM2E) et du Groupe de Recherche en Matériaux Microélectronique Acoustique et Nanotechnologies (GREMAN), et placée sous la direction des Drs. PATRICE LIMELETTE et BRUNO SCHMALTZ.

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury, qui ont accepter et fait l'honneur de juger mes travaux ainsi que pour l'intérêt qu'ils y ont porté, leur diverses remarques et discussions qui en a résultés : le professeur PIERRE-HENRI AUBERT, le Maître de conférence BRUNO LUCAS d'en avoir été les rapporteurs et le directeur de recherche MARTIN BRINKMANN d'en avoir été l'examineur. Je tiens également a remercier le Dr MATHIEU OYHARÇABAL, membre invité du jury, notamment pour l'intérêt qu'il a porter à mes travaux tout au long de thèse.

Merci aux Pr. FRANÇOIS TRAN VAN et MARC LETHIECQ de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs. Et en particulier à François, qui bien qu'il ne fasse pas partie officiellement de la direction de cette thèse à toujours tenu à suivre et à s'intéresser à mes travaux.

J'adresse mes remerciements à mes directeurs de thèse, les Drs. PATRICE LIMELETTE et BRUNO SCHMALTZ, pour m'avoir confié ce sujet de thèse aussi bien passionnant que complexe dans sa compréhension, pour m'avoir fait partager leurs expertises scientifiques et leur aide.

Je remercie les collaborateurs avec qui ont contribuer à ces travaux : PIERRE-YVAN

RAINAL (Plate-forme IBiSA de Microscopie Électronique, Université de Tours) pour les mesures MEB, LAURE DINET (Société RESCOLL, Pessac) pour les mesures SEC, le docteur CÉCILE AUTRET-LAMBERT et SYLVAIN ROGER (GREMAN, Université de Tours) pour les mesures DRX et également au futur docteur MORGAN LEPINOY pour les contributions qu'il a apporté sur le dernier chapitre de ce manuscrit.

Je remercie en particulier l'ensemble des doctorants, post-doctorants, stagiaires à la fois du GREMAN et du PCM2 que j'ai côtoyé durant ces années et que je ne pourrais pas citer dans leur intégralité : le "docteur" Fatima pour nos infinissables discussions sur la PANI, Aurélien, Martial, Simon (tes petites danses endiablées sur Queen et tes chansons qui restent dans la tête vont me manquer), Christopher, Adrien (je ne sais toujours pas ce que j'ai fais de ta tong), Erwann, Victor ... Merci à ceux que j'aurais pu oublier. Un grand merci à B.K. d'avoir été là à la fin, et à Safia pour avoir été là depuis le début (merci pour tes coups de fils à 2 heures du matin aussi).

Pour finir, j'adresse un remerciements particulier à ma famille à qui je dois énormément. Merci Mam' et Eric pour votre inébranlable soutien, d'avoir été et d'être encore là aujourd'hui. Merci à mes sœurs, mes beau-frères et mes neveux : Virginie, Mickaël, mon neveu Nathan (la petite fusée) et "futur" neveu Mathéo (même le peux que l'on se voit, ça reconforte) ; Laurie et Naël (je sais que tu aurais tant aimé être présente à la soutenance petite sœur) ; et enfin Pauline et Émilien "Pinpin" (pour tout avez fait ces dernières années). C'est grâce à vous si j'en suis là aujourd'hui.

Résumé

Dans le contexte actuel de recherche d'efficacité énergétique, c'est-à-dire de maîtrise de l'énergie incluant la valorisation de l'énergie perdue, ce projet de thèse propose de synthétiser et caractériser les propriétés thermoélectriques de la polyaniline dopée. Nous avons ainsi synthétisé plusieurs échantillons de polyaniline et étudié l'influence des conditions de synthèse, du taux de dopage, du type de dopant, du taux de cristallinité ou de la mise en forme du matériau fini sur leurs propriétés thermoélectriques.

Tout d'abord, nous avons mesuré les dépendances en température des conductivités électriques et thermiques ainsi que du coefficient Seebeck de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique (Pani/HCl). Nous avons montré que lors de la synthèse, une température de polymérisation basse (223K) permet d'obtenir de meilleures conductivités électriques et donc des propriétés thermoélectriques améliorées. D'autre part, la valeur de la pression utilisée pour compresser le matériau et le mettre en forme doit être assez élevée (1.109GPa) pour optimiser les performances thermoélectriques. Afin de mieux comprendre les propriétés de transport de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique, nous nous sommes ensuite intéressés à ses propriétés magnétiques et calorifiques. Les mesures de la susceptibilité magnétique et de la capacité calorifique du polymère dopé en fonction de la température ont ainsi permis de déterminer la nature de ses états électroniques et de déduire le type de transport au sein du polymère. Enfin, nous avons synthétisé et étudié la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique en faisant varier le taux de dopage entre 30% et 90%. Les mesures de conductivités électriques, thermiques et du coefficient Seebeck en fonction de la température montrent qu'un optimum peut être trouvé pour un taux de dopage de 50%.

Mots clés : thermoélectricité, polymères conducteurs, propriétés de transport, polyaniline, dopant camphresulfonate

Abstract

In the actual frame of energy efficiency research, namely, the energy management including wasted energy, this PhD project deals with the synthesis and characterization of thermoelectric properties of doped polyaniline. Consequently, polyanilines have been synthesized and the effect of the synthesis conditions, the doping level, the type of dopant, the crystallinity or the sample preparation of the final material on the thermoelectric properties have been studied.

Firstly, we measured the thermal dependencies of electrical and thermal conductivities as well as Seebeck coefficient hydrochloric of acid doped polyaniline (Pani/HCl). We showed that a low polymerization temperature (223K) lead to better electric conductivity and so improved thermoelectric properties. On the other side, the pressure used to compress powders should be as high as 1.109GPa to optimize the thermoelectric performance. Then, in order to have a better understanding of the transport properties of chloride doped polyaniline, we investigate the magnetic and thermal properties. Measurements of the specific heat and the magnetic susceptibility of chloride doped polyaniline as a function of the temperature allowed to determine the electronic states and the mechanism of transport in the polymer chains. Finally, we synthesized and studied camphorsulfonate doped polyaniline by varying the doping level between 30% and 90%. The electrical, thermal conductivities and Seebeck coefficient as a function of the temperature show clearly on optimum of doping level at 50% with camphorsulfonate doping agent.

Keywords : thermoelectricity, conducting polymers, transports properties, polyaniline, camphorsulfonate doping

Table des matières

Introduction	23
I. Bibliographie	27
I.1. Introduction à la thermoélectricité	29
I.1.1. Les phénomènes thermoélectriques	29
I.1.1.1. L'effet Seebeck	29
I.1.1.2. L'effet Peltier	30
I.1.1.3. L'effet Thomson	31
I.1.2. Applications de la thermoélectricité	33
I.1.2.1. Les modules thermoélectriques	33
I.1.2.2. Applications des modules en mode réfrigération	37
I.1.2.3. Applications des modules en mode générateur	39
I.1.3. Performances thermoélectriques	39
I.1.3.1. Optimisation du facteur de mérite	40
I.1.3.2. Les matériaux thermoélectriques usuels	41
I.1.4. Voies de recherche	42
I.1.4.1. Les matériaux à structures cristallines complexes	43
I.1.4.2. Les structures à basses dimensions	44
I.1.4.3. Les oxydes de métaux de transition	44
I.1.5. Thermodynamique des processus irréversibles	45
I.1.5.1. Le formalisme d'Onsager	45
I.1.5.2. Les équations linéaires de transports	46
I.1.5.3. Statistique hors-équilibre	47

II.1.1.2. Protocole de synthèse de la polyaniline (T=223K)	93
II.1.2. Dopage de la polyaniline à l'acide camphresulfonique	95
II.2. Caractérisations physico-chimiques de la polyaniline	97
II.2.1. Caractérisations par chromatographie d'exclusion stérique	97
II.2.2. Caractérisations par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	98
II.2.3. Caractérisations par Spectroscopie Ultraviolet-Visible	98
II.2.4. Caractérisations par microscopie électronique à balayage	99
II.2.5. Caractérisations par DRX	99
II.3. Principe de mesure des propriétés physiques	101
II.3.1. Réalisation des échantillons pour les mesures de transport	102
II.3.2. Mesures des propriétés de transports	102
II.3.3. Mesures de la susceptibilité magnétique	104
II.3.4. Mesures de la chaleur spécifique	104
III. Études des propriétés électroniques de la PANI-HCl	107
III.1. Propriétés physico-chimiques	109
III.1.1. Caractérisations spectroscopiques	109
III.1.1.1. Caractérisations par spectroscopie IR	109
III.1.1.2. Caractérisations par spectroscopie UV-Visible	112
III.1.2. Caractérisations par chromatographie d'exclusion stérique	114
III.1.3. Caractérisations morphologiques par MEB	116
III.1.4. Caractérisations par DRX	116
III.1.4.1. Influence de la pression de pastillage	118
III.1.4.2. Influence de la température de polymérisation	120
III.1.5. Mesures des masses volumiques	121
III.1.5.1. Influence de la pression	122
III.1.5.2. Influence de la température de polymérisation	123
III.1.6. Conclusion	124

III.2. Étude des propriétés thermoélectriques de la PANI-HCl	127
III.2.1. Influence de la pression sur les propriétés thermoélectriques de la PANI HCl	128
III.2.1.1. Influence de la pression sur la conductivité électrique	129
III.2.1.2. Influence de la pression sur le coefficient Seebeck	133
III.2.1.3. Influence de la pression sur la conductivité thermique	136
III.2.1.4. Influence de la pression sur le facteur de mérite	139
III.2.2. Influence de la température de polymérisation sur les propriétés thermoélectriques de la PANI HCl	140
III.2.2.1. Influence de la température de polymérisation sur la conductivité électrique	142
III.2.2.2. Influence de la température de polymérisation sur le pouvoir thermoélectrique	144
III.2.2.3. Influence de la température de polymérisation sur la conductivité thermique	145
III.2.2.4. Influence de la température de polymérisation sur le facteur de mérite	146
III.2.3. Le modèle de Mott et la transition d'Anderson	147
III.2.4. Conclusion	151
III.3. Études des propriétés magnétique et calorifique de la PANI-HCl	153
III.3.1. Capacité calorifique de la polyaniline dopée HCl	153
III.3.2. Susceptibilité magnétique de la polyaniline dopée HCl	156
III.3.3. Rapport de Wilson	161
III.3.4. Conclusion	163
III.4. Conclusion de la partie	165
IV. Études des propriétés électroniques de la PANI-CSA	167
IV.1. Caractérisations physico-chimiques	169
IV.1.1. Caractérisations par spectroscopie IR	169

IV.1.2. Caractérisations DRX	171
IV.1.3. Mesures des masses volumiques	174
IV.1.4. Conclusion	175
IV.2. Étude des propriétés thermoélectriques de la Pani-CSA	177
IV.2.1. Conductivités électriques	178
IV.2.2. Pouvoirs thermoélectriques	184
IV.2.3. Conductivités thermiques	187
IV.2.4. Facteurs de mérite	188
IV.2.5. Conclusion	190
IV.3. Étude des propriétés calorifiques de la Pani-CSA	191
IV.3.1. Étude des propriétés calorifiques de la PANI-CSA	192
IV.3.2. Conclusion	199
IV.4. Conclusion de la partie	201
Conclusion générale	203
Annexes	208
A. Calcul de l'efficacité maximale d'un générateur Seebeck	208
B. Calcul de l'efficacité maximale d'un refroidisseur Peltier	211
C. Dépendance en température des coefficients de transport : exemple d'un métal	214
D. La structure de bande du polyacétylène	216

Liste des tableaux

I.1.1.	Comparaison des propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à température ambiante	40
I.3.1.	Exemples des propriétés thermoélectriques de quelques polymères	74
I.3.2.	Comparaison des propriétés thermoélectriques de composites avec et sans stabilisant	81
II.1.1.	Exemples de sels avec leur concentration massique et température à l'eutectique dans l'eau	93
II.1.2.	Tableau réactionnel du dopage de la polyaniline par l'acide camphresulfonique	96
III.1.1.	Bandes IR (en cm^{-1}) de la Pani dopée HCl (a) et dédopée NH_3/H_2O (b)	110
III.1.2.	Masses moléculaires (au pics) M_p de la polyaniline	115
III.1.3.	Évolution des pics de diffractions de la polyaniline synthétisée 284 K en fonction de sa pression de pastillage	119
III.1.4.	Évolution des pics de diffractions de la polyaniline pastillée à 1.109 GPa en fonction de sa température de polymérisation	121
III.2.1.	Influence de la pression sur la contribution métallique du coefficient SEEBECK de la PANI-HCl à différentes pressions de pastillages	136
III.2.2.	Influence de la pression sur κ/T de la PANI-HCl à différentes pressions de pastillage	137
III.2.3.	Influence de la température de polymérisation sur la conductivité électrique et le taux de cristallinité w de la PANI-HCl	141

III.2.4. Influence de la température de polymérisation sur la contribution métallique du coefficient SEEBECK	145
III.2.5. Influence de la température de polymérisation sur κ/T	146
III.3.1. Coefficient de Sommerfeld γ et densité d'états $N(E_F)$ calculés avec C_m de quelques polymères	154
III.3.2. Calcul de la susceptibilité diamagnétique de la PANI-HCl (unité élémentaire à deux cycles et dopage à 50%)	159
IV.2.1. Évolution des paramètres du "cross-over" métallique en fonction du taux de dopage de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique	181
IV.2.2. Évolution des paramètres d'ajustement des conductivités électriques de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage (30, 40, 50, 60, 70 et 90 %)	183
IV.3.1. Évolution des paramètres du modèle de Debye de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage	194
D.1. Tableau réactionnel du dopage de la polyaniline par l'acide camphresulfonique	225

Table des figures

I.1.1.	Principe de l'effet SEEBECK	30
I.1.2.	Principe de l'effet Peltier	31
I.1.3.	Principe de l'effet THOMSON	32
I.1.4.	Schéma d'un module thermoélectrique	34
I.1.5.	Schéma d'un thermocouple SEEBECK	35
I.1.6.	Schéma d'un thermocouple PELTIER	36
I.1.7.	Evolution du rendement thermoélectrique en fonction de ZT	37
I.1.8.	Glacière portative utilisant un module PELTIER pour le refroidissement .	38
I.1.9.	Module thermoélectrique de New Horizons	39
I.1.10.	Évolutions des coefficients de transport en fonction de la densité de por- teurs de charges	41
I.1.11.	Structure du ZrNiSn	43
I.1.12.	Densités d'états électroniques selon la dimensionnalité du système considéré	44
I.1.13.	Fonction de FERMI-DIRAC	46
I.1.14.	Évolution annuelle du facteur de mérite	49
I.2.1.	Exemples de polymères conjugués de première génération	52
I.2.2.	Exemples de polymères conjugués de deuxième génération	53
I.2.3.	Exemples de polymères conjugués de troisième génération	53
I.2.4.	Structure du polyacétylène	56
I.2.5.	Structure de bandes du polyacétylène	57
I.2.6.	Energies du polyacétylène	58
I.2.7.	Structure du polyacétylène	58
I.2.8.	Défaut dans le trans-polyacétylène	59

I.2.9.	Création d'une paire de solitons	59
I.2.10.	Exemple des différents types de solitons dans le polyacétylène	60
I.2.11.	Énergies d'un polymère non-dégénéré	60
I.2.12.	Exemple de la formation de polarons dans le PPV	61
I.2.13.	Polaron dans le polyparaphénylène	61
I.2.14.	Bipolarons dans le polyparaphénylène	61
I.2.15.	Dopage de la polyaniline par un acide	62
I.2.16.	Schéma de la densité d'états dans un matériau amorphe	64
I.2.17.	Température de MOTT de quelques polymères en fonction de la conduc- tivité électrique	65
I.2.18.	Principe de conduction électronique d'après le modèle de SHENG	68
I.2.19.	Conductivité électrique à température ambiante de différents polymères conducteurs	70
I.3.1.	Facteur de mérite du PEDOT-tosylate en fonction de son taux d'oxydation	75
I.3.2.	Conductivité électrique, coefficient SEEBECK et facteur de pouvoir du PEDOT-Tos en fonction du potentiel	75
I.3.3.	Conformation d'un polymère	76
I.3.4.	Exemple conformation PEDOT avec différents dopants	77
I.3.5.	Propriétés thermoélectriques du PEDOT-Tos en fonction de son traite- ment à l'EG	78
I.3.6.	Structure du PDPP3T	79
I.3.7.	Influence de la substitution halogénée (chlore et fluor) sur la conductivité électrique et le coefficient Seebeck du BDPPV en fonction de son taux de dopage au N-DPI	80
I.3.8.	Composite PEDOT-PSS et nanotube de carbone	82
I.3.9.	Exemple d'un module thermoélectrique tout organique PEDOT-pTs/TTF- TCNQ	84
I.3.10.	Exemple d'un tissu thermoélectrique en polyester recouvert de PEDOT-PSS	85
I.3.11.	Structure du poly(éthène tétrathiolate de Métal M)	85
I.3.12.	Évolution annuelle du facteur de mérite à 295 K des polymères conducteurs	86

II.1.1.	Image du cryoplongeur HUBER TC100E-F	94
II.2.1.	Schéma du principe de la chromatographie d'exclusion stérique	97
II.2.2.	Schéma du principe de la DRX	99
II.3.1.	Image du PPMS	101
II.3.2.	Représentation schématique d'un échantillon monté sur le porte échantillon et image du porte échantillon	103
III.1.1.	Spectre IR de la PANI HCl dopée (a) et dédopée (b) en fonction de T_{polym}	109
III.1.2.	Rapport d'intensité entre les pics à 1500 et 1590 cm^{-1} en fonction de la température de polymérisation de la polyaniline dopée	111
III.1.3.	Spectres UV/Vis normalisés des échantillons de polyaniline dédopée en solution dans la NMP en fonction de la température de polymérisation. .	112
III.1.4.	Différentes forme d'oxydations de la polyaniline, (a) pernigraniline base (PNB), (b) émeraldine base (EB), (c) leucoéméraldine base (LB)	113
III.1.5.	Rapport d'intensité des bandes UV (Q/B) en fonction de la température de polymérisation de la polyaniline	113
III.1.6.	Chromatographe d'exclusion stérique de la polyaniline dédopée en fonction de sa température de polymérisation	114
III.1.7.	Images MEB de polyanilines synthétisées à différentes températures (293K, 284K, 280K et 223K (LiCl)) aux grossissements de 20k et 50k.	117
III.1.8.	Diffractogramme X de la polyaniline	118
III.1.9.	Diffractogrammes de la polyaniline synthétisée à 284 K en fonction de sa pression de pastillage (0.037, 0.37 et 1.109 GPa)	119
III.1.10.	Diffractogrammes de la polyaniline pastillée à 1.109 GPa en fonction de sa température de polymérisation (293K, 284K, 280K et 223K (LiCl)) . .	120
III.1.11.	Unité élémentaire de la polyaniline dopée (A^- : anion dopant)	121
III.1.12.	Évolution de la masse volumique ρ et de la densité d'unité élémentaire n de la PANI-HCl synthétisée à 284 K en fonction de la pression de pastillage (0.037, 0.370 et 1.109 GPa)	122
III.1.13.	Évolution de la masse volumique observée par VALENTOVA	123

III.1.14.	Évolution de la masse volumique ρ et de la densité élémentaire n de la PANI-HCl synthétisée à différentes températures et pastillée à une pression de 1.109 GPa	124
III.2.1.	Dépendance de la conductivité électrique à température ambiante de la PANI-HCl avec sa pression de pastillage	128
III.2.2.	Influence de la pression de pastillage sur la conductivité électrique de la PANI-HCl et synthétisée à 284 K	129
III.2.3.	Influence de la pression de pastillage sur la conductivité électrique à température ambiante (σ_{300K}) de la polyaniline dopée HCl	130
III.2.4.	Conductivités électriques de la PANI-HCl en fonction de $1/\sqrt{T}$ selon la pression de pastillage	131
III.2.5.	Évolution de la conductivité électrique à température ambiante σ_{300} en fonction de la température de MOTT de la PANI-HCl synthétisée 284 K et pastillée sous différentes pressions (0.037, 0.370 et 1.109 GPa)	132
III.2.6.	Évolution de la température de MOTT T_0 de la PANI-HCl synthétisée 284 K et pastillée sous différentes pressions (0.037, 0.370 et 1.109 GPa) en fonction de la masse volumique ρ des échantillons	133
III.2.7.	Influence de la pression de pastillage sur le coefficient Seebeck de la PANI-HCl	134
III.2.8.	Dépendance en température de la conductivité thermique	137
III.2.9.	Dépendance en température de ZT	139
III.2.10.	Maximum de ZT en fonction de P	140
III.2.11.	Exemples de configurations indésirables dans la polyaniline	141
III.2.12.	Influence de la température de polymérisation sur la conductivité électrique de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique	142
III.2.13.	Influence de la température de polymérisation sur la température de Mott	143
III.2.14.	Température de Mott en fonction de la température de polymérisation	143
III.2.15.	Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température de polymérisation de la polyaniline	144

III.2.16. Dépendance en température de la conductivité thermique de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique réalisée à différentes températures de polymérisation	145
III.2.17. Influence de la température de polymérisation sur le facteur de mérite . .	147
III.2.18. Distribution de potentiel d'un système désordonné et sa densité d'états $N(E_F)$	148
III.2.19. Conductivité en fonction du désordre (V_0/B) à température nulle	148
III.2.20. Conductivités électriques de la polyaniline en fonction de $\sqrt{T_0/T}$	149
III.2.21. Trajet électronique au sein de l'unité élémentaire du polyaniline	150
III.3.1. Dépendance en température de la capacité calorifique molaire C_m de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique (synthétisée à 223K), avec la dépendance proportionnelle en T^3 (en vert à basse température) et T (en rouge à haute température)	155
III.3.2. Évolution de C_m/T en fonction de T^2 de la PANI-HCl synthétisée à 223K	156
III.3.3. Evolution de χ_{Pauli} en fonction du taux de dopage de la PANI-HCl . . .	157
III.3.4. Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique (synthétisée à 223K	158
III.3.5. Dépendance en température de la susceptibilité magnétique $\chi - \chi_0$ (avec $\chi_0 = 1.2 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-2}$) de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique synthétisée à 223K	160
III.3.6. Dépendance en température du coefficient de WILSON	162
IV.1.1. Spectre IR de la PANI CSA en fonction de son taux de dopage	170
IV.1.2. Rapport d'intensité entre les pics à 1500 et 1590 cm^{-1} en fonction de la du taux de dopage de la polyaniline à l'acide camphresulfonique	170
IV.1.3. Diffractogrammes de la PANI-CSA réalisées selon plusieurs méthodes de synthèse	171
IV.1.4. Diffractogrammes de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage (30, 40, 50, 60, 70 et 90%)	172
IV.1.5. Évolution des pics DRX en fonction du taux de dopage de la polyaniline à l'acide camphresulfonique (30, 40, 50, 60, 70, 90%)	172

IV.1.6.	Évolution de l'indice de résolution en fonction du taux de dopage de la polyaniline à l'acide camphresulfonique (30, 40, 50, 60, 70, 90%)	173
IV.1.7.	Évolution de la masse volumique ρ et de la densité d'unité élémentaire n de la PANI-CSA	174
IV.2.1.	Dépendance en température de la résistivité de la PANI-CSA montrant un comportement métallique ($\partial\rho/\partial T > 0$)	177
IV.2.2.	Dépendance de la conductivité électrique à 300K de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage	178
IV.2.3.	Dépendance en température de la conductivité électrique de la PANI-CSA	179
IV.2.4.	Comparaison des conductivités électriques à 300K de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)	179
IV.2.5.	Conductivité électrique normalisée $\sigma(T)/\sigma_{300K}$ en fonction du dopage de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique	180
IV.2.6.	Dépendance en température du "cross-over" de la PANI-CSA	182
IV.2.7.	Dépendance en température de α de la PANI-CSA	184
IV.2.8.	Influence du taux de dopage de la PANI-CSA sur α/T et α_{300K}	185
IV.2.9.	Évolution de $\partial\alpha/\partial T$ en fonction de T_{max} de la PANI-CSA	185
IV.2.10.	Dépendance en température de κ de la PANI-CSA	187
IV.2.11.	Dépendance en température de κ de la PANI-CSA	188
IV.2.12.	Dépendance en température de ZT de la PANI-CSA	189
IV.2.13.	Dépendance en température de ZT à 300K de la PANI-CSA	189
IV.3.1.	Modélisation de $C_p(T)$ de la PANI	191
IV.3.2.	Dépendance en température de C_p de la PANI-CSA	193
IV.3.3.	Capacité calorifique à 300K de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage	194
IV.3.4.	Dépendance en température de C_p^{mol} de la PANI-CSA	195
IV.3.5.	Dépendance en température de C_p^{mol} de la PANI-CSA	197
IV.3.6.	Comparaison de la capacité calorifique de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique avec γT (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%) .	198

C.1. Densité d'états électroniques d'un métal 214

Introduction

L'un des enjeux fondamentaux aujourd'hui dans le domaine énergétique est d'arriver à concilier la production de l'énergie tout en minimisant son impact environnemental. À l'heure actuelle, la majeure partie de la production énergétique mondiale est basée sur l'utilisation des ressources fossiles comme le gaz ou le pétrole. Dans l'avenir, il sera donc nécessaire de rationaliser à la fois les différents modes de productions énergétiques mais également leurs consommations. Dans ce but, l'état Français s'est notamment engagé, via les protocoles de KYOTO et le GRENELLE Environnement, à réduire ses émissions de gaz à effets de serre. Une des voies explorées ces dernières années dans le but d'atteindre cet objectif, est l'augmentation de la production énergétique dite renouvelable, comme le solaire, la biomasse ou encore l'éolien. Cette transition énergétique passe donc nécessairement par l'accroissement et l'amélioration de cette production énergétique renouvelable, mais également la recherche de nouveaux modes de productions d'énergie alternative.

La grande majorité des générateurs actuels (moteurs, générateurs électriques, ...) émettent de la chaleur résiduelle, due aux phénomènes de friction ou de combustion intervenant dans leurs processus de fonctionnement. Une alternative envisagée pour augmenter l'efficacité de ces appareils serait de pouvoir exploiter cette chaleur résiduelle. Dans ce contexte, la thermoélectricité pourrait permettre la valorisation de toute forme de chaleur perdue en la transformant directement en électricité.

À l'heure actuelle, les tellurures de bismuth (Bi_2Te_3) restent les matériaux les plus exploités dans la conception des modules thermoélectriques. Ils présentent néanmoins de nombreux inconvénients comme leur forte toxicité ou leur coût important. C'est pourquoi, l'utilisation de tels composés, toxiques et chers, dans les dispositifs thermoélectriques font que leur utilisation reste encore marginale. Afin d'optimiser leurs coûts de production et leur efficacité,

de nombreux matériaux pour la conversion thermoélectrique sont étudiés (les skuttérudites, les phases semi-HEUSLER, les métaux de transitions...). Cependant, si certains de ces matériaux présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes, la majorité d'entre eux n'est envisageable que pour des domaines de températures élevées. Autour de la température ambiante, aucune alternative aux tellures de bismuth n'a encore été trouvée.

L'utilisation des polymères conducteurs comme matériaux thermoélectriques pourrait être une alternative. En effet, en comparaison avec les matériaux inorganiques, ceux-ci possèdent un coût de production limité, sont souples et facilement déposables sur un substrat. Ils possèdent également une conductivité thermique faible. Les dernières études scientifiques montrent également que ces polymères peuvent être aussi conducteurs que certains métaux. Ces paramètres réunis, font des polymères conducteurs des matériaux particulièrement intéressants à étudier du point de vue de la conversion thermoélectrique.

Cependant, en raison de la complexité des phénomènes de transport électronique intervenant dans les polymères conducteurs, il est aujourd'hui difficile de connaître tous les facteurs pouvant permettre d'accroître leurs performances thermoélectriques. Certains critères, comme le taux de dopage du polymère, ont été identifiés, mais une meilleure compréhension des phénomènes de transport est encore nécessaire.

Ainsi, afin de mieux comprendre ces phénomènes dans les polymères conducteurs nous nous sommes intéressés à étudier les propriétés thermoélectriques de la polyaniline.

La première partie de ce mémoire est dédiée à la présentation des phénomènes thermoélectriques dans les polymères conducteurs. Nous y aborderons, en premier lieu, les principes et les différents critères des phénomènes thermoélectriques dans les matériaux inorganiques. Dans un second temps, nous présenterons le concept des polymères conducteurs ainsi que divers principes physiques régissant les phénomènes de transports dans ces matériaux. En dernier lieu, nous verrons les performances thermoélectriques des polymères conducteurs et les différents paramètres clés qui ont été mis en évidence jusqu'à présent pour améliorer leurs performances.

La deuxième partie concernera la méthode expérimentale utilisée. Nous y discuterons les protocoles de synthèses et de dopages de la polyaniline. Nous verrons ensuite les diverses

méthodes de caractérisations utilisées.

En troisième partie, nous nous intéresserons aux propriétés de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique (PANI-HCl). Nous y discuterons de l'influence de différents paramètres, telle que la température de polymérisation ou de la pression, sur les propriétés physico-chimiques et thermoélectriques du polymère. Par la suite, afin de mieux comprendre ces phénomènes, nous verrons les propriétés magnétiques et calorifiques de la PANI-HCl synthétisée à 223 K.

Lors d'un dernier chapitre expérimental, nous discuterons de l'influence du dopant sur les propriétés de la polyaniline. L'utilisation de l'acide camphresulfonique comme dopant de la polyaniline permet d'accroître les propriétés de conduction du polymère et de mettre également en évidence le rôle de la morphologie du polymère sur ces propriétés de transport. Nous discuterons ainsi, de l'influence du taux de dopage de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique sur ses propriétés physico-chimiques, thermoélectriques et calorifiques.

Finalement, nous concluons en discutant les différentes études réalisées lors de cette thèse. Nous évoquerons également quelques réflexions et pistes qui pourront être envisagées en perspective.

Première partie

Bibliographie

I.1. Introduction à la thermoélectricité

Ce premier chapitre est dédié à la présentation des phénomènes thermoélectriques dans les matériaux inorganiques. Après avoir défini les effets thermoélectriques, nous verrons quelques exemples de leurs applications actuelles. Nous aborderons par la suite les différents facteurs régissant les performances thermoélectriques d'un matériau et les voies de recherche étudiées aujourd'hui pour les améliorer.

I.1.1. Les phénomènes thermoélectriques

Tout phénomène physique liant les flux de chaleur et le gradient de potentiel, ayant lieu dans des matériaux, peut être qualifié de phénomènes thermoélectriques. Ils permettent la conversion d'énergie thermique en énergie électrique de façon réciproque, et sont décrits par trois effets : les effets SEEBECK, PELTIER et THOMSON.

I.1.1.1. L'effet Seebeck

Découvert en 1821 par l'allemand Thomas SEEBECK, les tous premiers effets de la thermoélectricité ont été mis en évidence en plaçant une aiguille aimantée entre deux conducteurs différents, joints à leurs extrémités [1]. Ces deux conducteurs étant à des températures différentes, SEEBECK remarqua alors que cette aiguille bougeait. Il en déduisit donc une relation entre le champ magnétique et le gradient de température, et baptisa cet effet le thermomagnétisme. Cependant, c'est le physicien allemand ØRSTED, qui quelques années plus tôt avait découvert le lien entre électricité et magnétisme, affirma que le gradient de température induisait une force électromotrice à la jonction des deux matériaux, et nomma le phénomène thermoélectricité.

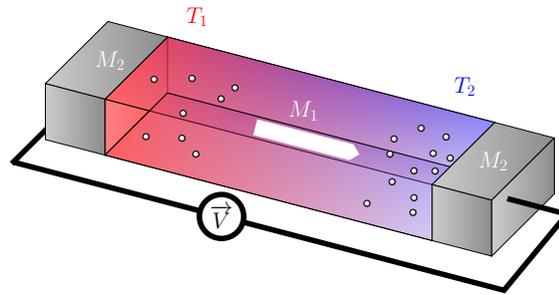


FIGURE I.1.1. – Principe de l'effet SEEBECK

Considérons deux matériaux M_1 et M_2 (figure I.1.1) dont les jonctions sont soumises à des températures différentes (T_1 et T_2). Lorsque la différence de température ($T_1 - T_2$) est faible, la force électromotrice ($V_1 - V_2$) générée lui est alors proportionnelle (équation I.1.1). Le coefficient reliant ces deux grandeurs est appelé coefficient SEEBECK ou pouvoir thermoélectrique ($\alpha_{1,2}$). Il est associé au couple de matériaux utilisés, et est une combinaison des pouvoirs thermoélectriques de chaque matériau (α_1 et α_2).

$$\alpha_{1,2} = \frac{V_1 - V_2}{T_1 - T_2} = \alpha_1 - \alpha_2 \quad (\text{I.1.1})$$

Il est important de préciser, qu'il est impossible de mesurer le pouvoir thermoélectrique d'un seul matériau. Cependant, le coefficient SEEBECK d'un matériau peut être calculé si le second est connu précisément ou négligeable devant le premier. Dans le cas où le matériau M_1 possède un pouvoir thermoélectrique négligeable devant celui du matériau M_2 on peut alors approximer l'équation (équation I.1.1) par :

$$\alpha_2 = -\frac{V_1 - V_2}{T_1 - T_2} \quad (\text{I.1.2})$$

I.1.1.2. L'effet Peltier

En 1834, Jean PELTIER découvre, en utilisant un dispositif similaire à celui de SEEBECK, qu'un flux de chaleur apparaît à l'interface de deux matériaux soumis à un courant électrique I (figure I.1.2) [2].

Le flux de chaleur Φ_p ainsi créé est proportionnel au courant imposé. De la même façon

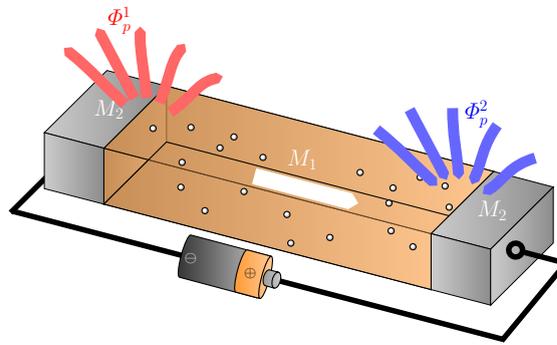


FIGURE I.1.2. – Principe de l'effet Peltier

que pour le coefficient SEEBECK, on associe au couple de matériaux un coefficient de Peltier $\Pi_{1,2}$:

$$\Phi_p = \Pi_{1,2} I = (\Pi_1 - \Pi_2)I \quad (\text{I.1.3})$$

Le coefficient PELTIER peut être défini comme la chaleur qui doit être fournie (ou dégagée) à la jonction lorsque le courant électrique passe d'un matériau à l'autre.

I.1.1.3. L'effet Thomson

En 1851, William THOMSON (connu aussi sous le nom de Lord KELVIN) découvre un troisième effet thermoélectrique, en prouvant qu'un matériau M soumis à un gradient de température et un courant électrique, échange de la chaleur avec le milieu extérieur en plus de l'effet JOULES [3]. Ainsi, la puissance du flux thermique échangé Φ , est proportionnelle au gradient de température ΔT et au courant I (équation I.1.4) dans le cas où ces deux derniers sont faibles (figure I.1.3). Avec ζ^T le coefficient de THOMSON.

$$\Phi = -\zeta^T I \Delta T \quad (\text{I.1.4})$$

THOMSON a compris par la suite qu'un seul phénomène était à l'origine de ces trois effets. Il a ainsi pu mettre en évidence les relations liant ces trois coefficients SEEBECK (α), PELTIER (Π) et THOMSON (ζ^T).

En effet, en considérant deux matériaux M_1 et M_2 , dont les jonctions sont à des tempé-

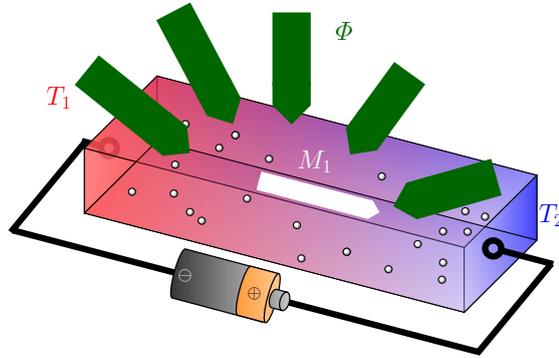


FIGURE I.1.3. – Principe de l'effet THOMSON

ratures différentes ($T_1=T$, $T_2=T+\Delta T$), le flux total de chaleur généré doit être égal à la puissance électrique ($I \Delta V$). En définissant $\Pi_{1,2} = \Pi_1 - \Pi_2$, $\alpha_{1,2} = \alpha_1 - \alpha_2$ et $\zeta_{1,2}^T = \zeta_1^T - \zeta_2^T$, les coefficients thermoélectriques respectivement associés au matériau 1 et 2 :

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{\Pi_{1,2}(T + \Delta T) - \Pi_{1,2}(T)}{\Delta T} + \zeta_{1,2}^T \quad (\text{I.1.5})$$

Dans la limite où ΔT est petit :

$$\alpha_{1,2} = \frac{\partial \Pi_{1,2}}{\partial T} + \zeta_{1,2}^T \quad (\text{I.1.6})$$

$$\begin{aligned} \frac{\Pi_{1,2}}{(T + \Delta T)} T + \Delta T - \frac{\Pi_{1,2} T}{T} + \frac{\zeta_{1,2}^T}{T} \Delta T &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Pi_{1,2}}{T} \right) \Delta T + \frac{\zeta_{1,2}^T}{T} \Delta T &= 0 \\ \frac{1}{T} \frac{\partial \Pi_{1,2}}{\partial T} - \left(\frac{\Pi_{1,2}}{T^2} \right) + \frac{\zeta_{1,2}^T}{T} &= 0 \\ \frac{\partial \Pi_{1,2}}{\partial T} &= \frac{\Pi_{1,2}}{T} - \zeta_{1,2}^T \end{aligned} \quad (\text{I.1.7})$$

Ce qui, avec l'équation I.1.6, donne la seconde relation de KELVIN :

$$a_{1,2} = \frac{\Pi_{1,2}}{T} \quad (\text{I.1.8})$$

De même, la substitution de l'équation précédente dans l'équation I.1.7 donne la première loi de KELVIN :

$$\frac{\partial a_{1,2}}{\partial T} = \frac{-\zeta_{1,2}^T}{T} \quad (\text{I.1.9})$$

I.1.2. Applications de la thermoélectricité

Bien que les effets thermoélectriques aient été mis en évidence durant la première moitié du XIX^e siècle, il fallut cependant attendre les années 1940 et les travaux de TELKES pour voir apparaître les premières applications concrètes de la thermoélectricité [4].

En effet, en 1909, ALTENKRICH a montré qu'un matériau devait posséder à la fois une bonne conductivité électrique, un bon pouvoir thermoélectrique et une faible conductivité thermique pour une génération thermoélectrique efficace [5]. Se basant sur les travaux d'ALTENKRICH, TELKES a pu concevoir le premier générateur thermoélectrique à base de sulfure de plomb et de sulfure de zinc, avec un rendement de 7 % [4].

Quelques années plus tard, en 1950, IOFFE a généralisé les travaux d'ALTENKRICH en définissant un coefficient d'efficacité thermoélectrique, le facteur de mérite $Z\bar{T}$ [6]. En plus de ses travaux sur les performances des générateurs thermoélectriques, IOFFE a également démontré les propriétés thermoélectriques élevées des semi-conducteurs.

I.1.2.1. Les modules thermoélectriques

Que ce soit pour la génération thermoélectrique ou la régulation thermique, la structure de base de ces deux types de modules thermoélectriques est la même (figure I.1.4a). Deux matériaux thermoélectriques, l'un de type n (conducteur d'électrons), l'autre de type p (conducteur de trous) sont reliés en série électriquement et en parallèle thermiquement, et forment ainsi un thermocouple. Ces deux éléments, appelés jambes, sont caractérisés par leur résistance électrique ($R_{n/p}$), conductance thermique ($K_{n/p}$), leur pouvoir thermoélectrique ($\alpha_{n/p}$), leur section ($S_{n/p}$) et leur longueur ($l_{n/p}=l$). L'association de plusieurs thermocouples constitue alors un module (figure I.1.4b).

En désignant $\rho_{n/p}$, $\kappa_{n/p}$ et $\alpha_{n/p}$, les résistivités électriques, conductivités thermiques et pouvoir thermoélectriques respectifs des jambes, la résistance totale (R), la conductance

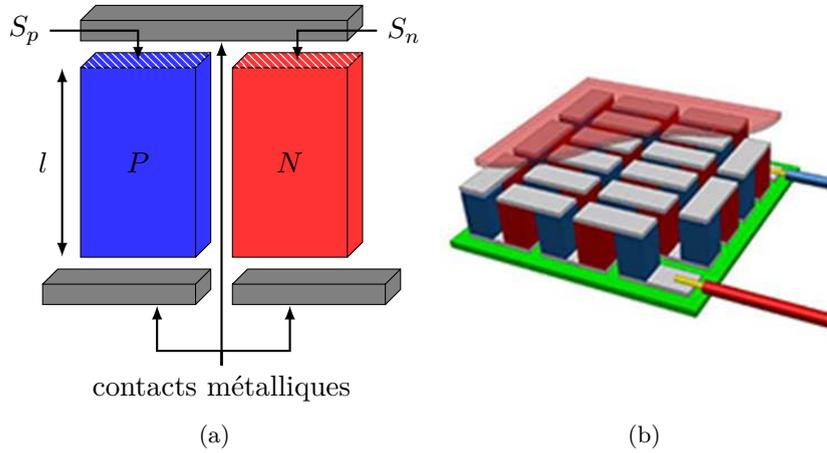


FIGURE I.1.4. – (a) Schéma d'un thermocouple constitué de deux matériaux p et n. (b) Schéma d'un module thermoélectrique complet

total (K) et le pouvoir thermoélectrique total (α) de la jonction P-N, sont alors données par :

$$R = R_n + R_p = \left(\frac{\rho_n}{S_n} + \frac{\rho_p}{S_p} \right) l \quad (\text{I.1.10})$$

$$K = \frac{\kappa_n S_n + \kappa_p S_p}{l} \quad (\text{I.1.11})$$

$$\alpha = \alpha_p - \alpha_n \quad (\text{I.1.12})$$

Les flux thermiques dus à l'effet PELTIER, et échangés aux sources froides et chaudes $\Phi_{c/f}$ de la jonction peuvent être exprimés en utilisant les équations I.1.3 et I.1.9 :

$$\Phi_{c/f} = \alpha T_{c/f} I \quad (\text{I.1.13})$$

Où I désigne le courant électrique et $T_{c/f}$, les températures aux sources chaudes et froides. Les flux thermiques entrant et sortant $\Phi_{e/s}$ de la jonction P-N sont donc constitués des flux thermiques issus de l'effet PELTIER $\Phi_{c/f}$, de la conduction thermique et de l'effet JOULE (avec $\Delta T = T_c - T_f$) :

$$\Phi_{s/e} = aT_f I - K\Delta T \pm \frac{RI^2}{2} \quad (\text{I.1.14})$$

Rendement d'un module en mode générateur Considérons une jonction p-n soumise à une différence de température $\Delta T = T_c - T_f$ et munie d'une charge R_c (figure I.1.5).

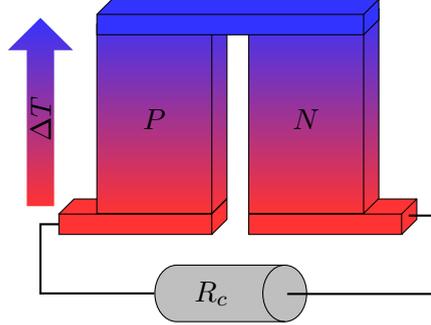


FIGURE I.1.5. – Schéma d'un thermocouple SEEBECK

Le rendement du module en mode générateur est alors égal au rapport entre la puissance électrique (P) délivrée et le flux thermique entrant Φ_e :

$$\eta_{seebeck} = \frac{P}{\Phi_e} \quad (\text{I.1.15})$$

Le courant I , résultant de l'apparition d'une FEM grâce à l'effet SEEBECK, peut donc être exprimé de la manière suivante : $I = \frac{a \Delta T}{R + R_c}$. La puissance électrique (P) fournie par la jonction P-N à la charge R_c sera $P = R_c I^2 = R_c \left(\frac{a \Delta T}{R + R_c} \right)^2$. En posant $Z = \frac{a^2}{KR}$ et la température moyenne $\bar{T} = \frac{T_f - T_c}{2}$, le rendement maximal d'un couple est alors :

$$\eta_{seebeck}^{max} = \eta_C \frac{\sqrt{Z\bar{T} + 1} - 1}{\sqrt{Z\bar{T} + 1} - \frac{T_f}{T_c}} \quad (\text{I.1.16})$$

Où $\eta_C = \frac{T_c - T_f}{T_c}$, représente le rendement de CARNOT. Les détails des calculs sont donnés en (Annexe A, page 208).

Rendement d'un module en mode refroidissement Considérons cette fois ci une jonction p-n soumise à un courant d'intensité I .

L'efficacité, ε du module en mode refroidissement (appelé aussi coefficient de performance) est alors égal au rapport entre la chaleur sortante (Φ_s) et la puissance électrique reçue (P) :

$$\varepsilon_{Peltier} = \frac{\Phi_s}{P} \quad (\text{I.1.17})$$

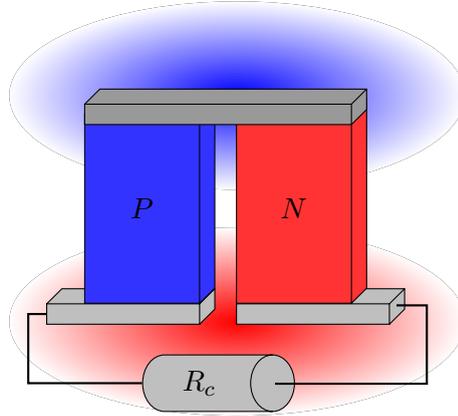


FIGURE I.1.6. – Schéma d'un thermocouple PELTIER

La puissance électrique fournie à la jonction dépend dans ce cas de deux flux thermiques, l'un dû à l'effet SEEBECK, l'autre dû à l'effet JOULE :

$$P = aI\Delta T + RI^2 \quad (\text{I.1.18})$$

$$\varepsilon_{\text{Peltier}} = \frac{aT_f I + K\Delta T + \frac{RI^2}{2}}{aI\Delta T + RI^2} \quad (\text{I.1.19})$$

L'efficacité maximale du couple est alors donnée en optimisant le courant I fournis tel que $\frac{\partial}{\partial R}\varepsilon_{\text{Peltier}} = 0$. De la même manière que pour l'équation (I.1.15), on peut alors démontrer :

$$\varepsilon_{\text{Peltier}}^{\text{max}} = \varepsilon_C \frac{\sqrt{Z\bar{T}} + 1 - \frac{T_C}{T_f}}{\sqrt{Z\bar{T}} + 1 + 1} \quad (\text{I.1.20})$$

Où $\varepsilon_C = \frac{T_f}{T_C - T_f}$, représente l'efficacité de CARNOT. Les détails des calculs sont donnés en (Annexe B, page 211).

Les équations I.1.16 et I.1.20 expriment donc l'efficacité thermoélectrique d'une jonction p-n, respectivement en mode SEEBECK et en mode PELTIER. Comme, on peut le remarquer, ces deux expressions dépendent respectivement du rendement et de l'efficacité de CARNOT. De plus, ces deux expressions dépendent également de $Z\bar{T}$, le facteur Z est défini en fonction des conductances thermiques et électriques, et du pouvoir thermoélectrique total du système $Z = \frac{a^2}{RK}$. Celui-ci à la dimension de l'inverse d'une température. Sa multiplication avec la température moyenne du système donne un facteur $Z\bar{T}$ sans dimension.

Le rendement ou l'efficacité du système, s'exprime alors essentiellement en fonction des

températures auxquelles il est soumis et de ce facteur adimensionnel $Z\bar{T}$, que l'on nomme facteur de mérite. Ainsi, plus le facteur de mérite du couple est élevé plus le couple sera performant, la performance maximale du couple étant donnée par l'efficacité de CARNOT pour un facteur de mérite infini.

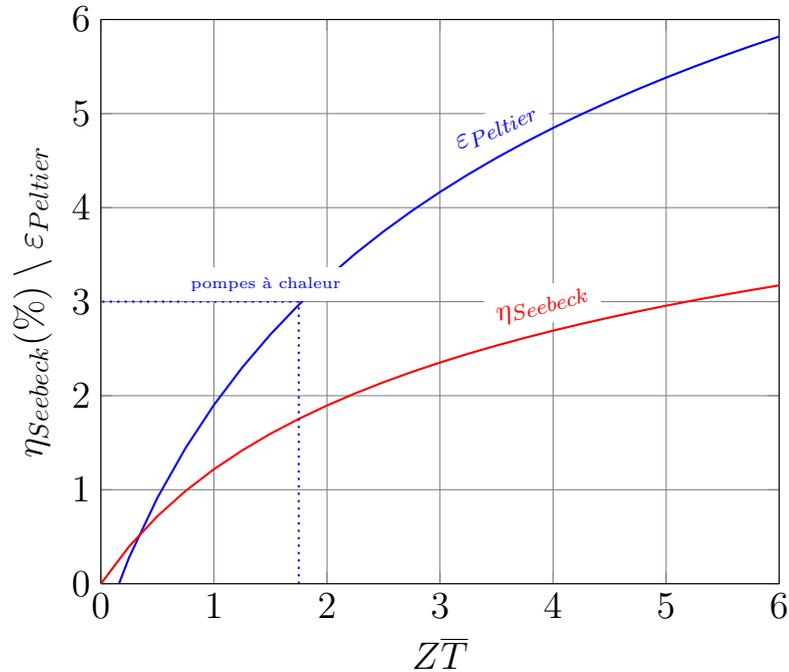


FIGURE I.1.7. – Évolution du rendement SEEBECK (rouge) et PELTIER (bleu) en fonction du facteur de mérite $Z\bar{T}$ pour $T_f/T_c = \frac{270\text{K}}{290\text{K}} = 0.93$ (D'après les équations I.1.16 et I.1.20)

La figure I.1.7 représente l'évolution de l'efficacité d'un module thermoélectrique en fonction du facteur de mérite $Z\bar{T}$. Par exemple, comparativement à une pompe à chaleur dont l'efficacité est de 3, un module PELTIER devra posséder un facteur de mérite supérieur à 1.5 pour avoir la même efficacité entre 270 et 290 K. Aux mêmes températures de fonctionnement, un module thermoélectrique équivalent en mode générateur convertirait 1% de la chaleur disponible.

I.1.2.2. Applications des modules en mode réfrigération

Les modules de refroidissement, appelés également modules PELTIER, représentent un marché marginal, puisque comparativement à un réfrigérateur classique, le module PELTIER devrait posséder un facteur de mérite supérieur à 2 pour avoir une efficacité équivalente.

Ils fonctionnent sans gaz, sans bruit ni vibration et sont très peu encombrants. Ils sont généralement utilisés à des températures inférieures à l'ambiante où leur efficacité est accrue, quand le design nécessite des petites tailles, des faibles poids ou un contrôle précis de la température.

Un des marchés les plus importants est sans doute les glacières portatives, refroidies par courant continue, pour les voitures ou les bateaux (figure I.1.8).



FIGURE I.1.8. – Glacière portative développée par la société WAECO® utilisant un module PELTIER pour le refroidissement

Dans cette optique les modules PELTIER sont particulièrement adaptés au domaine de la micro-électronique, afin de contrôler la température des diodes, capteurs, ou des circuits intégrés. Intel® a par exemple développé un module PELTIER dédié au refroidissement des processeurs [7]. Le module est alors utilisé pour maintenir le composant à sa température optimale de fonctionnement. L'avantage comparé à un ventilateur classique réside dans les fortes densités de puissances et les temps de réponses courts du module. L'échauffement du processeur n'étant pas homogène, le module permet également de réguler sa température localement. La technologie de pointe fait également appel aux modules PELTIER quand celle-ci demande une régulation très précise en température d'un composant. Les variations en température peuvent être régulées à moins de 0.01 °C. Par exemple, l'utilisation d'un module PELTIER pour réfrigérer le détecteur d'un spectroscope à rayon X/ γ , permet d'améliorer significativement sa résolution [8,9].

I.1.2.3. Applications des modules en mode générateur

À l'heure actuelle, l'une des principales applications de la thermoélectricité se situe dans le domaine de la propulsion spatiale. Les générateurs thermoélectriques à radio-isotopes servent à prendre le relais des panneaux photovoltaïques lorsque la sonde s'éloigne du centre du système solaire (figure I.1.9). La source de chaleur est une masse d'isotopes radioactifs, le plus souvent émetteur de particules α qui sont plus facilement convertibles en chaleur que les autres rayonnements. Le matériau thermoélectrique utilisé le plus fréquemment est l'alliage de silicium-germanium, le rendement de ces générateurs n'excède pas 10 %.



FIGURE I.1.9. – Photographie de la sonde New Horizons équipée d'un module thermoélectrique (en noir) pour l'étude de Pluton et ses satellites

De nombreux groupes industriels et académiques travaillent également sur la possibilité d'exploiter la chaleur générée par les pots catalytiques afin de la convertir en électricité. BMW a montré que l'utilisation de matériaux thermoélectriques fonctionnant entre 200 et 500 °C permettaient de générer plusieurs centaines de Watts d'électricité [10].

I.1.3. Performances thermoélectriques

Comme vu précédemment, le facteur de mérite $ZT = a^2T/KR$ est défini avec les conductances thermiques K , résistances électriques R , et le coefficient SEEBECK a totaux d'un

module thermoélectrique. Il rend compte de l'efficacité ou la performance d'un module respectivement en mode réfrigération ou génération, exprimées dans les équations I.1.16 et I.1.20. L'optimisation de ZT vis-à-vis des facteurs géométriques du module (*i. e.* les sections des jambes) permet de le ré-exprimer en fonction des facteurs de mérite des matériaux le constituant $Z_{n/p} = \frac{a_{n/p}^2}{\kappa_{n/p}\rho_{n/p}}$ [11] :

$$Z = \left(\frac{\sqrt{\kappa_n \rho_n \kappa_p \rho_p}}{\sqrt{\kappa_n \rho_n} + \sqrt{\kappa_p \rho_p}} \right)^2 \left(\sqrt{\frac{Z_n}{\kappa_p \rho_p}} - \sqrt{\frac{Z_p}{\kappa_n \rho_n}} \right)^2 \quad (\text{I.1.21})$$

Ce facteur de mérite $Z_{n/p}$, est donc caractéristique d'un matériau et ne dépend que de ses propriétés physiques. La façon la plus simple pour augmenter les performances du couple est donc d'optimiser indépendamment les facteurs de mérite $Z_{n/p}$ de chaque jambe.

I.1.3.1. Optimisation du facteur de mérite

Selon l'expression du facteur de mérite $Z_{n/p}T = \frac{a_{n/p}^2}{\kappa_{n/p}\rho_{n/p}}$, un bon matériau thermoélectrique devra donc posséder simultanément une conductivité électrique et un coefficient SEEBECK élevés et une faible conductivité thermique.

En effet, pour maximiser la conversion thermoélectrique, le matériau devra permettre une transformation la plus efficace possible et donc posséder un coefficient SEEBECK élevé. Le flux de chaleur devra être le plus élevé possible, ce qui implique de minimiser les pertes par diffusion thermique, en conséquence le matériau doit avoir une conductivité thermique la plus faible possible. En dernier lieu, le matériau devra posséder une conductivité électrique élevée, afin d'obtenir une intensité électrique maximale et minimiser les pertes par effet JOULE.

	Métaux	semi-conducteurs	isolants
α ($\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)	1-10	100	1000
σ ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	10^8	10^5	10^{-10}
κ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	10-1000	1-100	0.1-1
ZT	10^{-3}	0.1-1	10^{-14}

Tableau I.1.1. – Comparaison des propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à température ambiante (D'après [12])

Pour la plupart des matériaux, il est souvent difficile de trouver des coefficients de trans-

port (α , σ et κ) adéquats afin d'obtenir un facteur de mérite élevé. En effet, dans la plupart des cas, ces trois grandeurs sont intrinsèquement liées à la concentration en porteurs de charges. Ainsi, un matériau isolant, à faible concentration de porteurs de charges, possédera un pouvoir thermoélectrique élevé, et des conductivités électriques et thermiques faibles. À l'inverse, un métal dont la concentration en porteurs est élevée, possédera un coefficient SEEBECK faible et des conductivités électriques et thermiques élevées (voir tableau I.1.1).

De manière générale, le coefficient SEEBECK décroît en fonction de la concentration en porteurs de charges alors que la conductivité thermique croît. Cependant, comme l'a démontré IOFFE, il existe un domaine de concentration en porteurs pour lequel le facteur de mérite est maximal (figure I.1.10) [6]. Ce domaine est compris entre 10^{18} et 10^{21} cm^{-3} , et correspond au domaine des semi-conducteurs fortement dopés et des semi-métaux.

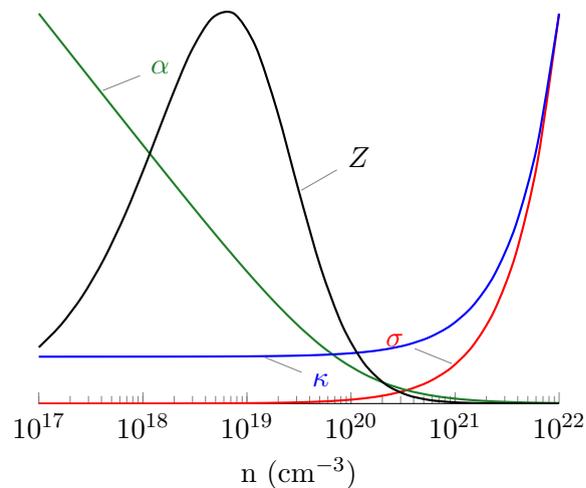


FIGURE I.1.10. – Évolutions des coefficients de transport en fonction de la densité de porteur de charges (n)(Adapté de [13])

I.1.3.2. Les matériaux thermoélectriques usuels

Sur la base des critères énoncés par IOFFE, de nombreux matériaux semi-conducteurs avec des propriétés thermoélectriques intéressantes ont été identifiés [6]. Certains de ces composés ont même été utilisés dans la réalisation de dispositifs commerciaux. On peut citer trois grandes familles de composés, pour des applications allant de la température ambiante à plus de 1000 K.

La première de ces familles, utilisée pour des domaines de températures autour de l'am-

biente, regroupe les alliages de tellure de bismuth. Le dopage du tellure de bismuth par l'antimoine et le sélénium, permet d'obtenir respectivement un matériau dopé p et n. Cette famille de matériau est la plus utilisée aujourd'hui pour des applications thermoélectriques. Elle constitue une référence pour des applications autour de la température ambiante, avec des facteurs de mérite avoisinant l'unité, que ce soit pour le dopage p ou n. Aux alentours de 320 K, les composés $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ et $(\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.2})\text{Te}_{0.8})_3$ de compositions optimisées possèdent un pouvoir thermoélectrique d'environ $\pm 200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, une conductivité thermique de $1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, et une conductivité électrique de $10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, donnant ainsi un facteur de mérite de l'ordre de 1 [14].

Au-delà de 400 K, Bi_2Te_3 n'étant plus stable, on lui préférera des alliages à base de tellure de plomb. Par exemple, les matériaux $\text{Tl}_{0.02}\text{Pb}_{0.98}\text{Te}$ de type p ont des coefficients SEEBECK aux alentours de $300 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, une conductivité thermique de $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et une conductivité électrique de l'ordre de $2 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ donnant ainsi un facteur de mérite de 1.5 à 800 K [15].

À plus hautes températures aux alentours de 1000 K, les alliages silicium-germanium sont les matériaux les plus performants. Le dopage du matériau s'effectue avec du bore ou du phosphore pour obtenir un matériau respectivement de type p ou n. À 1100 K, le SiGe dopé p a une conductivité de $3 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, une conductivité thermique de $4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, et un coefficient SEEBECK de $230 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. Le SiGe dopé n possède des conductivités thermique, électrique et un coefficient SEEBECK relativement proches de son homologue dopé p ($-240 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 1170 K). Ainsi le SiGe, dopé p, possède un facteur de mérite maximal de 0.5 à 1100 K alors qu'il est de 0.9 à 1170 K en dopage n [16].

I.1.4. Voies de recherche

La recherche sur l'amélioration des propriétés thermoélectriques des matériaux a connu une période de ralentissement jusqu'aux années 90 où deux concepts majeurs ont été développés. Le premier a été exprimé par HICKS et DRESSELHAUS, et est basé sur les matériaux nano-structurés. Les effets quantiques dus à la faible dimensionnalité de ce type de matériaux, prédisent une augmentation de son coefficient SEEBECK. Le deuxième concept est

appelé "phonon glass electron crystal", et traite du développement de matériaux à structure complexe afin de réduire leur conduction thermique.

I.1.4.1. Les matériaux à structures cristallines complexes

La recherche de matériaux à structures complexes est motivée par l'introduction du concept du phonon glass electron crystal de SLACK en 1994 [17]. Ce concept introduit l'idée d'un matériau où le libre parcours moyen des phonons serait faible sans pour autant affecter la mobilité des porteurs de charges. Les matériaux à structures cristallines complexes étudiés peuvent être regroupés en trois familles :

Les phases Semi-HEUSLER, de formules générales XYZ, sont obtenues à partir des phases d'HEUSLER X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z un métalloïde [18]. L'absence d'un atome Y de la phase d'HEUSLER, forme alors un réseau de lacunes au sein d'une structure cubique centrée (figure I.1.11). Par exemple, le système ZrNiSn possède un facteur de mérite d'environ 0.7 pour des températures avoisinant les 700 K [19].

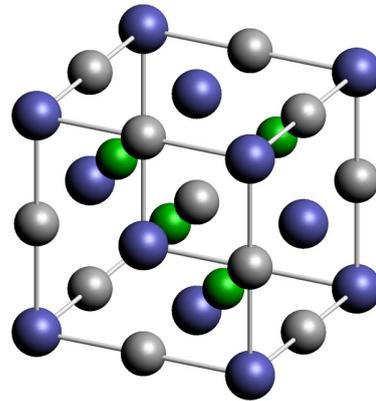


FIGURE I.1.11. – Structure cristalline du ZrNiSn, les atomes de zirconium (bleu), nickel (vert) et étain (gris) forment trois sous-réseaux cubiques faces centrées $C1_b$

La deuxième famille est composée des clathrates. Ceux-ci sont constitués d'atomes formant des structures polyédriques dans lesquelles peuvent être insérées un second type d'atome, généralement métallique. Cet atome hôte étant faiblement lié à ces voisins, induit une réduction du nombre de modes de phonons acoustiques, réduisant ainsi le transport thermique. Les clathrates de Baryum-Germanium-Gallium possèdent l'un des facteurs de mérite les plus élevés observés dans cette famille, de l'ordre de 1.35 à 900 K [20].

Parmi les matériaux à structures cristallines complexes, on peut également citer les phases de ZINTL. Celles-ci sont formées à partir d'alcalins et de métaux de transition ou métalloïdes. Ces matériaux sont essentiellement des composés de type p, parmi lesquels on peut citer les composés de types β -Zn₄Sb₃ dont le facteur de mérite est de l'ordre de 1.4 à des températures avoisinant les 600 K [21, 22].

I.1.4.2. Les structures à basses dimensions

L'étude des propriétés thermoélectriques des matériaux à basses dimensions est basée sur les théories de DRESSELHAUSS et HICKS développées en 1993 [23]. Les propriétés de transport des matériaux, que ce soient les conductivités électriques, thermiques ou le coefficient SEEBECK, dépendent principalement de leur densité d'états électroniques. Ces deux facteurs combinés, font que le facteur de mérite d'un matériau nanostructuré est supérieur par rapport au même matériau sous forme massive. Quelques résultats expérimentaux ont démontrés la véracité de cette théorie avec notamment des ZT de 1.5, obtenus à 300 K sur des plots quantiques PbSeTe/PbTe de type n et de 3,5 à 570 K pour le type p [24, 25].

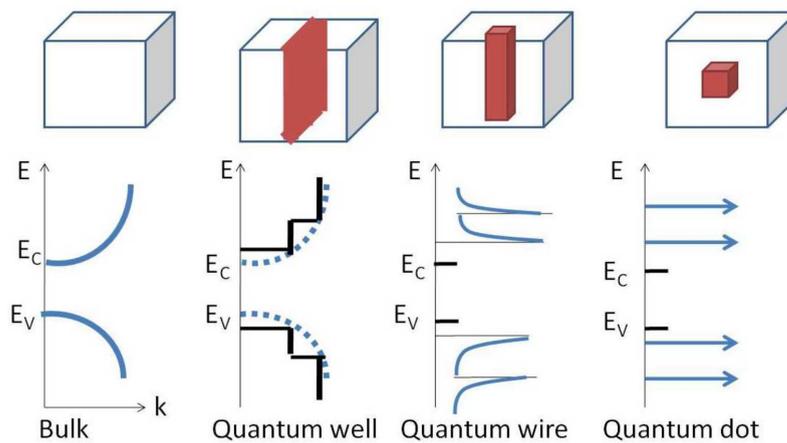


FIGURE I.1.12. – Densités d'états électroniques ($g(E)$) selon la dimensionnalité du système considéré [26]

I.1.4.3. Les oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux ont depuis longtemps été étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques, ils sont notamment composés d'éléments abondants et sont très stables thermiquement. Cependant, en raison de leur caractère ionique partiel, il en résulte une faible

mobilité de charges limitant leurs performances thermoélectriques. La fin des années 90 a vu l'émergence de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes. Les oxydes de cobalt stratifiés se sont montrés particulièrement intéressants. La conductivité thermique de ce type de matériau est censée être faible en raison de la diffusion des phonons entre les différentes couches. Les oxydes de cobalt-sodium ($\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$) par exemple, présentent des propriétés remarquables, avec un pouvoir thermoélectrique élevé ($100 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$) et une conductivité électrique élevée de $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les mesures réalisées à 800 K ont ainsi conduit à un facteur de mérite de 1 sur des mono-cristaux et de 0.3 sur des polycristaux [27, 28].

I.1.5. Thermodynamique des processus irréversibles

I.1.5.1. Le formalisme d'Onsager

Les phénomènes de transports font partie des phénomènes hors équilibre. Les processus irréversibles sont caractérisés par des apports du milieu extérieur sous forme de matière ou d'énergie. Si les contraintes sont maintenues, des phénomènes de transports auront lieu au sein du système. Dans le cas contraire, le système relaxera vers un état d'équilibre. Lorsque l'équilibre du système est atteint, la probabilité d'occupation électronique d'énergie (E_k) à température fixe, est décrite par la statistique de FERMI-DIRAC (figure I.1.13) :

$$f_{FD} = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} \quad (\text{I.1.22})$$

Les phénomènes irréversibles sont généralement traités dans le cadre de la théorie d'ONSAGER [29]. Cette théorie, permet de décrire ces phénomènes comme des flux \vec{J}_i se manifestant lorsque le système est soumis à des contraintes (appelées affinités $\vec{\phi}_i$) issues d'une force F_i : $\vec{\phi}_i = \vec{\nabla} F_i$. Chaque flux peut être alors développé linéairement selon leurs différentes affinités, si celles-ci sont suffisamment faibles :

$$\vec{J}_i = \sum_n \vec{\phi}_n \frac{\partial J_i}{\partial \phi_n} \quad (\text{I.1.23})$$

Les coefficients cinétiques $L_{in} = \frac{\partial J_i}{\partial \phi_n}$ traduisent ainsi la réponse du système face à une (aux) perturbation(s) [30].

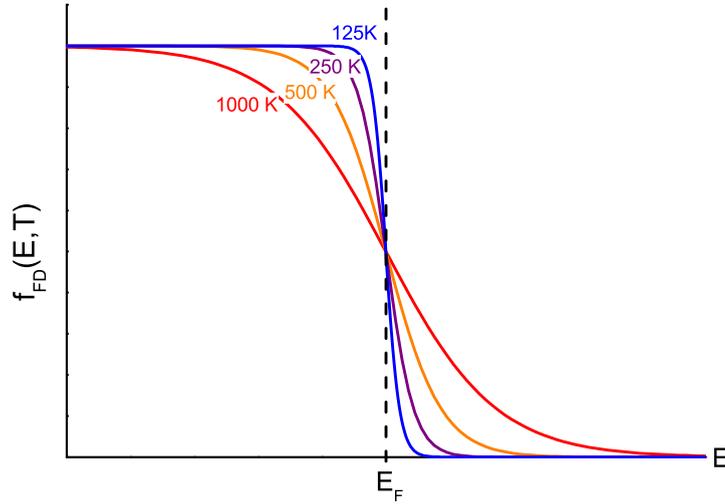


FIGURE I.1.13. – Fonction de FERMI-DIRAC

I.1.5.2. Les équations linéaires de transports

Les phénomènes thermoélectriques sont issus de la présence de deux types de flux. Le premier est associé à un gradient thermique $\vec{\nabla}T$, et se traduit par un flux de chaleur (\vec{J}_Q). Le second est associé à un gradient de potentiel chimique $\vec{\nabla}\mu$ et se traduit par un flux de particules chargées (\vec{J}_N).

Les équations de flux sont alors :

$$\vec{J}_N = -L_{11} \frac{1}{T} \vec{\nabla}\mu + L_{12} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{I.1.24})$$

$$\vec{J}_Q = -L_{21} \frac{1}{T} \vec{\nabla}\mu + L_{22} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{I.1.25})$$

Grâce à l'établissement des deux équations de flux précédentes, on peut ainsi en déduire les expressions des différents coefficients de transport, à savoir les conductivités électrique, thermique et le pouvoir thermoélectrique, en fonction des coefficients cinétiques L_{ik} [30].

La conductivité électrique

En supposant un système isotherme ($\vec{\nabla}T = 0$), on en déduit donc l'expression d'un flux de charges q ($\vec{J} = q \vec{J}_N$) avec $\mu = qV$:

$$\vec{J} = -L_{11} \frac{q^2}{T} \vec{\nabla}V$$

La conductivité électrique $\sigma = -\frac{\vec{J}}{\vec{\nabla}V}$ s'exprime donc :

$$\sigma = \frac{q^2}{T} L_{11}$$

La conductivité thermique

De façon analogue, en considérant un système soumis à un gradient de température en l'absence de courant électrique ($\vec{J} = \vec{0}$), on peut donc en déduire la forme du coefficient de conductivité thermique κ . On obtient donc :

$$\kappa = \frac{1}{T^2} (L_{22} - \frac{L_{21}^2}{L_{11}})$$

Le pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique α , défini en l'absence de flux de particules ($\vec{J} = \vec{0}$) et en présence d'un gradient de température, s'exprime de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{1}{qT} \frac{L_{12}}{L_{11}}$$

I.1.5.3. Statistique hors-équilibre

Comme il est décrit plus haut, chaque coefficient de transport dépend des coefficients cinétiques. La probabilité d'occupation en énergie des électrons, dictée par la distribution de FERMI-DIRAC ($f_{FD} = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_f)}{k_B T}} + 1}$), n'est connue que pour un système en équilibre. Pour un processus hors équilibre, il faut donc établir une nouvelle distribution (f), avec comme contrainte que celle-ci relaxe vers celle de Fermi, grâce à l'équation de BOLTZMANN :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla}_r f + \frac{dp}{dt} \vec{\nabla}_p f \quad (\text{I.1.26})$$

\vec{r} et \vec{p} , sont respectivement le vecteur de position et le moment conjugué d'un électron.

En supposant que la distribution recherchée f tende au-delà d'un temps de relaxation τ , vers celle de FERMI-DIRAC f_{FD} [31] :

$$\frac{f - f_{FD}}{\tau} = \vec{v} \vec{\nabla}_r f + \frac{dp}{dt} \vec{\nabla}_p f \quad (\text{I.1.27})$$

En supposant que la vitesse des électrons, d'énergie E , soit distribuée dans une seule direction, alors $v^2 = \frac{2E}{dm}$ dimension d , les coefficients cinétiques $L_{11}; L_{12}; L_{22}$, peuvent se calculer plus aisément [31] :

$$L_{ik} = \frac{2gT}{dm} \int_{-\infty}^{+\infty} \tau v^2 (E - \mu)^{i+k-2} \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E} \right) n(E) dE \quad (\text{I.1.28})$$

Le calcul des coefficients cinétiques, nous permettra donc de retrouver la forme explicite des coefficients de transport, en tenant compte de la dégénérescence (g) induite par le spin de l'électron.

I.1.6. Conclusion du chapitre

Grâce aux récentes préoccupations en matière d'efficacité énergétique, la thermoélectricité a connu une recrudescence d'intérêt ces dernières années. Cette propriété couple à la fois les phénomènes de transports thermique et électrique au sein d'un matériau. On distingue ainsi trois effets thermoélectriques :

- L'effet **SEEBECK**, caractérisant l'apparition d'une force électromotrice à la jonction de deux matériaux soumis à un gradient de température.
- L'effet **PELTIER**, caractérisant l'apparition d'un flux de chaleur à la jonction de deux matériaux soumis à un courant électrique.
- L'effet **THOMSON**, caractérisant l'apparition d'un flux de chaleur au sein d'un matériau soumis à la fois à un gradient de température et à un courant électrique.

Ces effets thermoélectriques, sont tous les trois reliées à une grandeur appelée coefficient **SEEBECK**, ou pouvoir thermoélectrique (α). Ce pouvoir thermoélectrique caractérise le lien entre le flux thermique et le flux électronique établis au sein d'un matériau.

L'efficacité de conversion thermoélectrique d'un matériau est directement reliée à une grandeur sans dimension, le facteur de mérite ($Z\bar{T}$), et dépend du pouvoir thermoélectrique (α), de la conductivité électrique (σ), de la conductivité thermique (κ) du matériau considéré ainsi que de sa température moyenne \bar{T} : $Z\bar{T} = \frac{\alpha^2}{\sigma\kappa} \bar{T}$.

Cependant, seuls les matériaux semi-conducteurs possèdent des propriétés adéquates, en

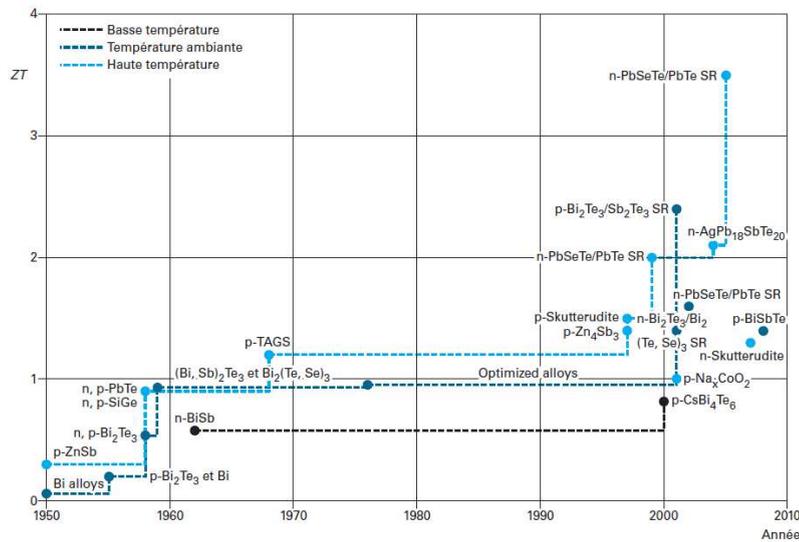


FIGURE I.1.14. – Évolution annuelle du facteur de mérite (D'après [18])

termes de conductivité électrique, thermique ou pouvoir thermoélectrique, pour obtenir des facteurs de mérite élevés [6].

Il existe aujourd'hui deux types de dispositifs utilisant les effets thermoélectriques. Ces deux types de dispositifs utilisent une architecture similaire, constitués d'une succession de matériaux de type p et n, et formant un module thermoélectrique. Ces modules thermoélectriques sont utilisés soit dans la réfrigération ou dans la génération électrique. Cependant, les faibles performances des matériaux utilisés actuellement font de l'utilisation des modules thermoélectriques, un phénomène marginal.

Jusqu'à présent, les recherches visent à rechercher des matériaux avec des facteurs de mérite élevés, en étudiant des matériaux nano-structurés, de super-réseaux ou possédant des structures cristallines complexes [17, 23].

Cependant, comme on peut le voir sur la figure I.1.14, pour des applications à températures ambiantes seuls les alliages de Tellurures de Bismuth sont efficaces. Ces alliages présentent néanmoins certains inconvénients, comme leur prix (plusieurs centaines de dollars par kilogramme) qui ne cesse d'augmenter au fil du temps. La mise en œuvre coûteuse et le prix élevé des matières premières freinent aussi la commercialisation à plus grande échelle de ces modules thermoélectriques.

Afin de développer des systèmes pouvant être facilement mis en forme, moins toxiques,

être utilisés à température ambiante, mais également moins coûteux, les recherches se sont alors orientées vers les polymères conducteurs. La découverte de cette classe de matériaux par HEEGER, SHIRAKAWA et MCDIARMID en 1977 fut récompensée par un prix NOBEL en 2000. Ces matériaux possèdent à la fois les propriétés des polymères en termes de processabilité ou de propriétés mécaniques, mais également celles des semi-conducteurs comme leurs propriétés optiques ou électriques.

1.2. Les polymères conducteurs

Les polymères sont des macromolécules, généralement hydrocarbonées, constitués d'une succession d'unités appelées monomères [32]. Les polymères conventionnels, ou thermoplastiques, sont surtout connus pour leurs remarquables propriétés mécaniques et leur qualité d'isolant électrique. Leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût ont permis un essor considérable de leurs utilisations. Si bien qu'aujourd'hui, ces matériaux sont utilisés dans de très larges domaines allant de l'industrie textile à la technologie de pointe.

Les polymères conducteurs constituent une catégorie particulière de matériaux organiques, capables de conduire l'électricité. On distingue deux types de polymères conducteurs : les polymères conducteurs extrinsèques (extrinsic conducting polymers, ECP) et intrinsèques (intrinsic conducting polymers, ICP) [33].

Les ECP se réfèrent aux polymères rendus conducteurs par l'ajout de charges, tels des particules métalliques ou du noir de carbone, dans une matrice isolante [34]. Les ICP se réfèrent à une classe de polymères semi-conducteurs dont on peut augmenter significativement leur conductivité électrique après dopage par un processus d'oxydation ou de réduction. Ce chapitre traite donc de cette dernière classe de polymère. Nous allons y présenter leur concept, à travers quelques exemples et leurs applications dans le domaine de la micro-électronique. Nous verrons ensuite par quels mécanismes les polymères peuvent être rendus conducteurs et enfin nous présenterons les différents modèles développés afin de décrire les phénomènes de transports dans les polymères conducteurs.

I.2.1. Introduction au concept des polymères conducteurs

En 1977, A. HEEGER, H. SHIRAKAWA et A. MCDIARMID ont découvert les polymères conducteurs par le biais du polyacétylène fortement dopé à l'iode, et furent récompensés pour leurs travaux par le prix NOBEL de chimie en 2000 [35,36]. La conductivité électrique des polymères conducteurs peut être augmentée de manière significative par dopage.

Le premier polymère conducteur découvert fût le polyacétylène, c'est également lui qui possède la structure la plus simple de tous. Depuis le polyacétylène beaucoup de polymères conducteurs ont été découverts. Il existe aujourd'hui trois générations de polymères conducteurs [37]. La première génération est constituée de monomères simples comme l'acétylène, l'aniline, le pyrrole, ou encore le thiophène (cf. figure I.2.1).

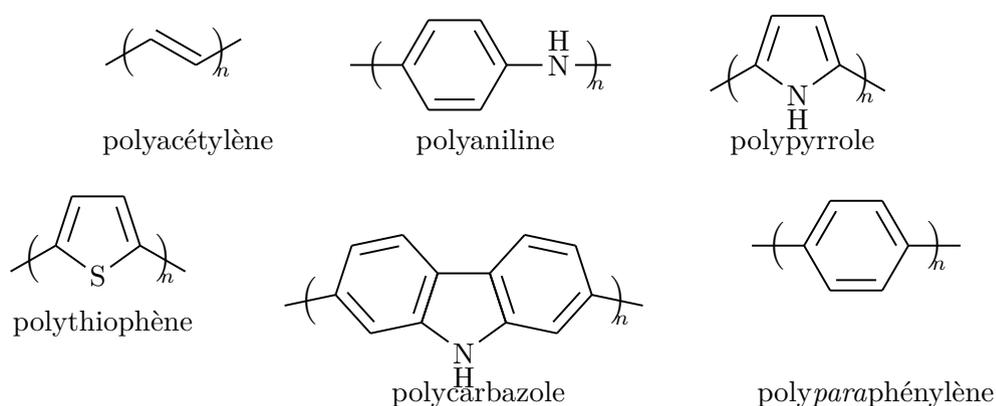


FIGURE I.2.1. – Exemples de polymères conjugués de première génération

La deuxième génération des polymères conducteurs fut obtenue en fonctionnalisant les polymères de première génération (cf. figure I.2.2). Leur fonctionnalisation par des chaînes alkyles, alkoxy,... permet ainsi d'améliorer leurs propriétés de solubilité ou de conduction [37].

La troisième génération est constituée de polymères possédant des structures moléculaires plus complexes. Ces polymères sont des co-monomères conjugués constitués d'unités donneur et accepteur d'électrons permettant de diminuer le gap énergétique du polymère, quelques exemples sont donnés en figure I.2.3.

La troisième génération de polymères conducteurs comprend des molécules ayant des structures plus complexes et des unités copolymères. Elle comprend les co-polymères à faible

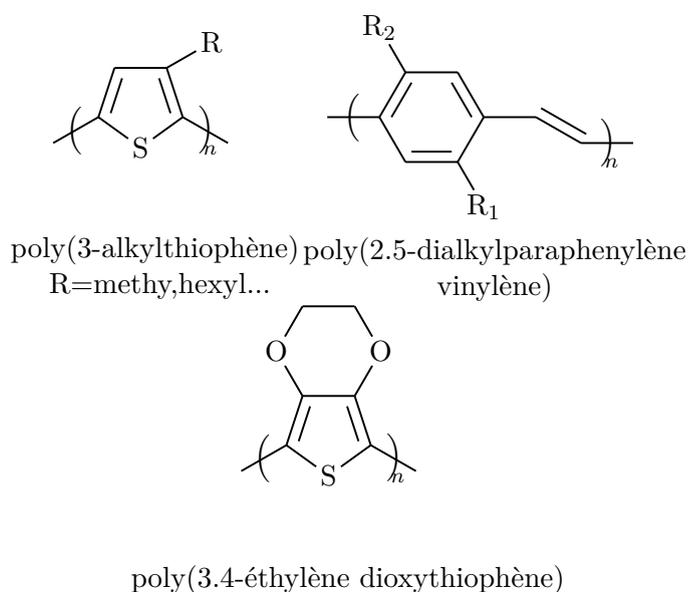


FIGURE I.2.2. – Exemples de polymères conjugués de deuxième génération

bande gap ou accepteur-donneur, avec des unités de copolymères à base de thiénothiophènes, de benzothiadiazoles ou de carbazoles (cf. figure I.2.3) [37–39].

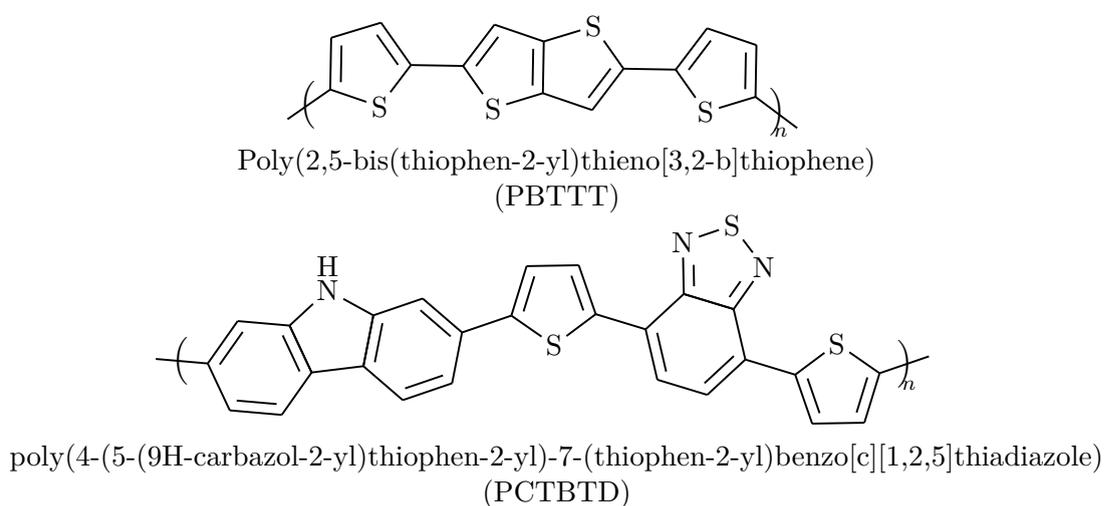


FIGURE I.2.3. – Exemples de polymères conjugués de troisième génération

Les polymères conducteurs sont attractifs d'un point de vue fondamental, grâce à leurs propriétés de conduction électronique induites par dopage. De plus, la découverte des diodes électroluminescentes à base de polymères conjugués par FRIEND *et al.* en 1990 et le développement de procédés conduisant à des polymères métalliques stables, ont fournis une impulsion majeure dans le développement de la micro-électronique organique.

I.2.2. Applications des polymères conducteurs

Depuis leur découverte, les polymères ont ouvert la voie à une multitude d'applications dites organiques, allant de la micro-électronique à la protection anti-corrosion. Le développement de telles technologies a notamment été permis grâce à leurs remarquables propriétés, alliant celles des semi-conducteurs à celles des plastiques. Leurs propriétés semi-conductrices permettent de les employer dans des technologies similaires à celle du silicium. En outre, les polymères conducteurs possèdent une facilité de mise en œuvre, sont peu chers, et l'emploi de support souple comme le PET permet le développement d'une technologie flexible et légère. A titre d'exemple, on peut citer les transistors, les diodes électroluminescentes, les actionneurs ou les cellules photovoltaïques comme principales applications développées avec des polymères conducteurs :

- Les capteurs et OFET

Les capteurs et transistors à effets de champs organiques (OFET) possèdent une architecture et un fonctionnement relativement proche. Il s'agit de faire passer un courant I_{DS} , entre la source et le drain du polymère. Celui-ci est piloté, dans le cas d'un transistor, par une tension de grille V_G ou par l'exposition du polymère avec un élément dopant/dédopant, dans le cas d'un capteur. Comme les propriétés optiques ou électriques des polymères conducteurs sont principalement guidées par des processus de dopages/dédopages réversibles, ils ont beaucoup été étudiés comme capteurs que cela soit optique, ou encore chimique [40–42].

- Les OLED

Les OLEDs (Organics Light Emitting Diodes) sont le pendant organique des LEDs dont le principe repose sur la conversion d'un courant électrique en lumière. L'intérêt des OLEDs vis-à-vis des LEDs inorganiques est de pouvoir concevoir des dispositifs flexibles et extrêmement fins (de quelques millimètres). L'optimisation des matériaux et de l'architecture des OLEDs a permis un aboutissement et la démocratisation de cette technologie avec la commercialisation des écrans AMOLEDs (Active Matrix OLED) [43].

- Les actionneurs

Un actionneur est un dispositif capable de transformer l'énergie qui lui est fournie en travail physique. Les actionneurs à base de polymères conducteurs ont été étudiés afin de pouvoir miniaturiser ces dispositifs, et notamment de pouvoir développer de nouveaux actionneurs dits biomimétiques, capables de reproduire les mouvements du corps humain. Le principe d'actionnement du polymère conducteur est ainsi assuré par des processus d'oxydation ou de réduction induisant des variations de son volume [44–46].

- Les OPV

Les OPV (organic photovoltaic) sont principalement composés de deux matériaux un donneur (polymère) et un accepteur d'électrons (le plus souvent un dérivé de fullerène) entre deux électrodes [47]. Lorsque le matériau donneur va subir une excitation due à l'absorption lumineuse, l'électron (e^-) et le trou de l'exciton (h^+) ainsi créés vont diffuser dans les matériaux et sont ensuite collectés aux électrodes créant ainsi un courant électrique.

L'émergence de telles applications a été permise notamment en raison de l'augmentation constante de la compréhension des propriétés des polymères conducteurs.

I.2.3. Structure de bandes des polymères conducteurs

Les polymères usuels, ou plastiques, sont généralement saturés, leurs structures comportent de fortes liaisons covalentes qui les rendent isolants. Dans les polymères conjugués, la présence de liaisons simples et doubles alternées induit la formation d'une bande interdite qui en fait des semi-conducteurs, et l'existence possible de défauts dans leur structure peut créer des états localisés dans la bande interdite.

I.2.3.1. L'état fondamental : exemple du polyacétylène

Afin de comprendre l'aspect physique des polymères conducteurs prenons comme exemple le polyacétylène, constitué de liaisons simples et de liaisons doubles plus petites (figure I.2.4). Cette petite variation dans la chaîne (due à un couplage électrons-phonons) cause donc l'apparition d'une bande interdite dans la structure de bandes du polymère, ce phénomène

est connu connue sous le nom de distorsion de PEIERLS [48].

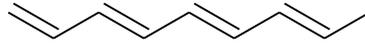


FIGURE I.2.4. – Structure du polyacétylène

SU, SCHRIEFFER et HEEGER, ont pu établir un modèle pour démontrer la nature semi-conductrice du polyacétylène [49]. On peut modéliser une structure de bandes simplifiée pour le polyacétylène en calculant les états propres de l'hamiltonien de SU-SCHRIEFFER-HEEGER. En définissant u_n , le déplacement du n-ème groupe CH sur la chaîne du polymère dû à la présence de cette double liaison. On peut alors approximer l'hamiltonien dû aux phonons \hat{H}_{ph} par :

$$\hat{H}_{ph} = \frac{1}{2} \sum_n^K K(u_n - u_{n+1})^2 + \frac{1}{2} M \dot{u}_n^2 \quad (I.2.1)$$

K étant la constante de raideur du système, M étant la masse du groupe CH.

Considérons par la suite la délocalisation électronique sur la chaîne représentée par l'hamiltonien \hat{H}_e :

$$\hat{H}_e = - \sum_n^K t_0 (C_{n+1}^\dagger C_n + C_n^\dagger C_{n+1}) \quad (I.2.2)$$

Où C_n^\dagger et C_n sont les opérateurs de créations et d'annihilations d'un électron sur le n-ième site et t_0 , l'intégrale de saut représentant la probabilité de saut entre sites. Considérons pour finir, que le mouvement électronique soit couplé aux phonons, l'hamiltonien de ce couplage \hat{H}_{e-ph} est alors :

$$\hat{H}_{e-ph} = - \sum_n^K \alpha (u_{n+1} - u_n) (C_{n+1}^\dagger C_n + C_n^\dagger C_{n+1}) \quad (I.2.3)$$

L'hamiltonien total, \hat{H}_{SSH} est alors la somme des précédents hamiltoniens :

$$\hat{H}_{SSH} = \hat{H}_{ph} + \hat{H}_e + \hat{H}_{e-ph} \quad (I.2.4)$$

Dans le cas d'une alternance des liaisons simples et doubles, la résolution de l'hamiltonien

de SU-SCHRIEFFER-HEEGER (Annexe D, page 216), permet alors de déterminer les énergies propres \mathcal{E}_k du système :

$$\mathcal{E}_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2} \quad (\text{I.2.5})$$

$$\epsilon_k = 2t_0 \cos(ka)$$

$$\Delta_k = 4\alpha u \sin(ka)$$

Finalement, on obtient un hamiltonien pouvant s'écrire de la forme :

$$\hat{H}_{SSH}^{dim} = \sum_k \mathcal{E}_k (\gamma_+^\dagger \gamma_+ - \gamma_-^\dagger \gamma_-) + 2NKu^2 \quad (\text{I.2.6})$$

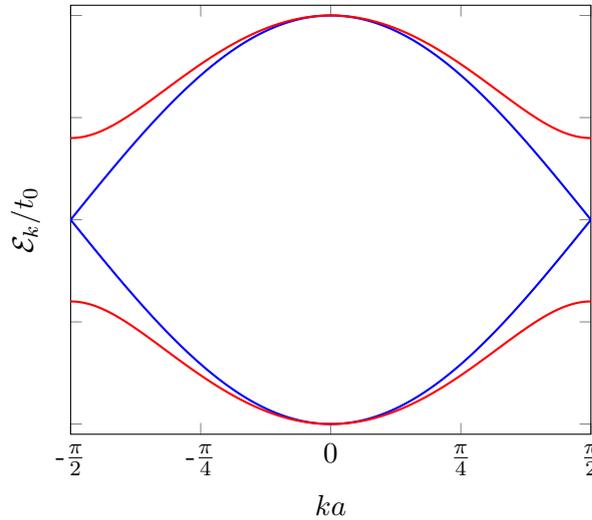


FIGURE I.2.5. – Exemple de la structure de bandes du polyacétylène avec (rouge) et sans (bleu) la distorsion de PEIERLS décrite par l'équation I.2.5 $\left(\frac{\delta}{t_0} = \frac{2\alpha u}{t_0} = 0.2\right)$ [50]

L'énergie de l'état fondamental pour la chaîne, en considérant un électron par carbone, est alors donnée en considérant seulement les électrons de la bande de conduction ($n_s^v=1$ et $n_k^c=0$) et en sommant toutes les énergies dans la première zone de BRILLOUIN :

$$\begin{aligned} E_0(u) &= -\frac{2\pi}{L} \int_0^{\frac{2\pi}{a}} \mathcal{E}_k dk + 2NKu^2 \\ &\approx -u^2 N \ln\left(\frac{t_0}{\alpha u}\right) + 2NKu^2 \end{aligned} \quad (\text{I.2.7})$$

Le système possède donc deux minima à $\pm u_0$ pour lesquels son énergie est minimisée et équivalente (figure I.2.6). Il est donc dit dégénéré et deux configurations d'énergies équiva-

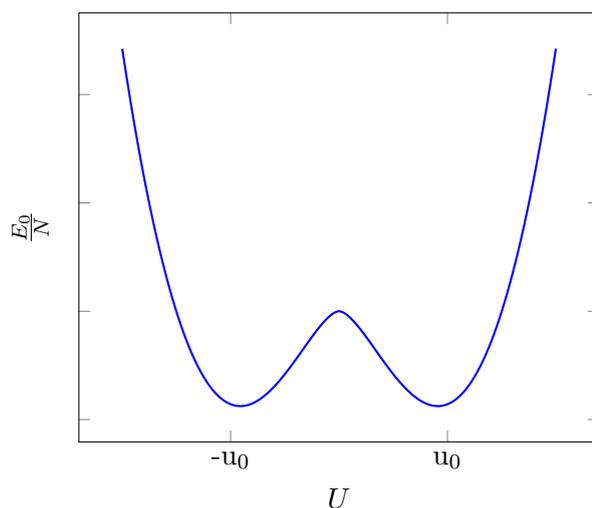


FIGURE I.2.6. – Énergies du polyacétylène [50]

lentes sont possibles.

I.2.3.2. Les porteurs de charges dans les polymères : solitons, polarons et bipolarons

Comme vu précédemment, la distorsion de PEIERLS induit la génération de deux formes limites d'énergie équivalente, avec une alternance de liaisons simples et doubles dans sa structure. Dans le cas du polyacétylène, la présence des doubles liaisons permet deux arrangements possibles pour la chaînes, les configurations *trans* et *cis* (A et B).

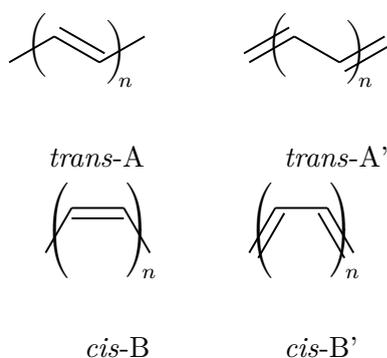


FIGURE I.2.7. – Structure du polyacétylène

De plus pour chacune de ces configurations il existe deux possibilités (A' et B'). Dans la configuration *trans*, les deux possibilités (A et A') sont strictement identiques et de même énergies (figure I.2.7). Au contraire en configurations *cis*, les doubles liaisons peuvent être parallèles ou non à l'axe de la chaîne polymérique et possède des énergies différentes.

Ce qui implique que les deux configurations *trans* peuvent exister sur la même chaîne polymérique, séparées par un défaut dans l'alternance des liaisons π et σ (figure I.2.8). Le *trans*-polyacétylène est donc un système où deux états énergétiquement identiques peuvent coexister lorsqu'ils sont raccordés par un défaut localisé (figure I.2.8).



FIGURE I.2.8. – Le défaut dans la chaîne permet l'existence simultanée des deux types de configurations du *trans*-polyacétylène

Ce défaut est appelé soliton topologique en analogie aux ondes solitaires. En effet, SU-SCHRIEFFER et HEEGER ont démontré que les fonctions d'ondes (ϕ_0) des solitons dans le polyacétylène répondaient aux mêmes équations que celles des ondes solitaires [49] :

$$\phi_0 \propto \operatorname{sech}^2\left(\frac{n a}{\xi}\right) \quad (\text{I.2.8})$$

ξ représentant la longueur d'extension du soliton pouvant atteindre une quinzaine de site carbone, et $n a$ la longueur total de la chaîne du polymère [51].

Les solitons peuvent être créés lors de la polymérisation du polymère, dû à des défauts dans la réaction (typiquement de l'ordre de centaines par millions d'atomes de carbones). Cependant la création de solitons supplémentaires ne peut se faire que par paires de solitons, provenant de la scission d'une liaison. La figure I.2.9 montre la création d'une paire de solitons et leur migration sur la chaîne.

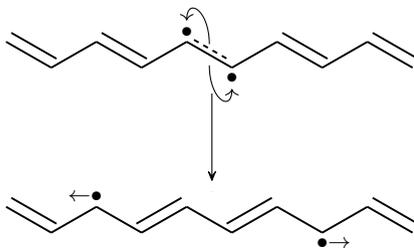


FIGURE I.2.9. – Création d'une paire de solitons

Jusqu'ici nous nous sommes intéressés aux solitons neutres, puisque le carbone où se situe le défaut est globalement neutre. Il existe cependant des solitons chargés positivement et négativement, obtenus par ajout ou suppression d'un électron sur ce même site (figure I.2.10). En conséquence, le soliton possède une relation spin/charge particulière. En effet, lorsqu'il

est neutre, le soliton possède un spin $\pm\frac{1}{2}$, sans charge. Au contraire un soliton chargé, possède une charge $\pm e$ sans spin.

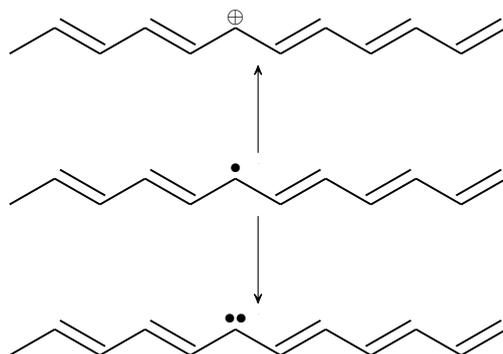


FIGURE I.2.10. – Exemple des différents types de solitons dans le polyacétylène

Le polyacétylène est cependant le seul polymère connu à être dégénéré, les autres polymères possèdent deux formes dont les énergies sont différentes (figure I.2.11) . Les solitons dans les polymères non-dégénérés sont alors instables [52]. Afin de stabiliser de tels défauts il est en réalité nécessaire de créer un "double défaut".

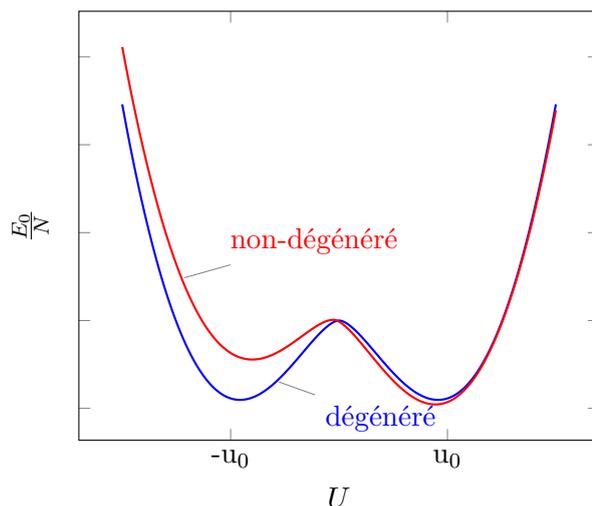


FIGURE I.2.11. – Énergies d'un polymère non-dégénéré [53]

Si l'un est chargé (négativement ou positivement) et l'autre est neutre, on parle alors de polaron. Afin de minimiser la distorsion de la chaîne la paire de solitons chargé et neutre "se retrouve groupés" sans pour autant pouvoir se recombinaer, comme il est montré en figure I.2.12.

Alors qu'un soliton est caractérisé par un état électronique localisé au milieu du gap, le polaron possède deux états électroniques situés dans le gap. Ces deux états, provenant de la

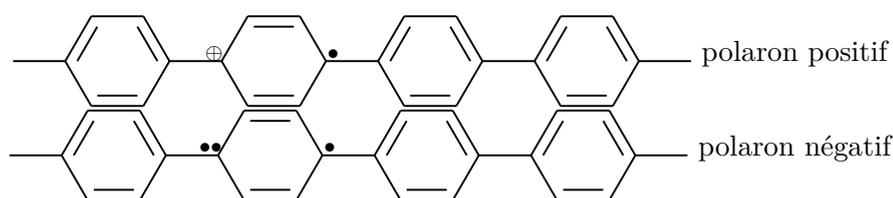


FIGURE I.2.12. – Exemple de la formation de polarons (positifs ou négatifs) dans le polyparaphénylène-vinylène

paire de solitons sont répartis de part et d'autre du niveau de FERMÍ (figure I.2.13). De plus

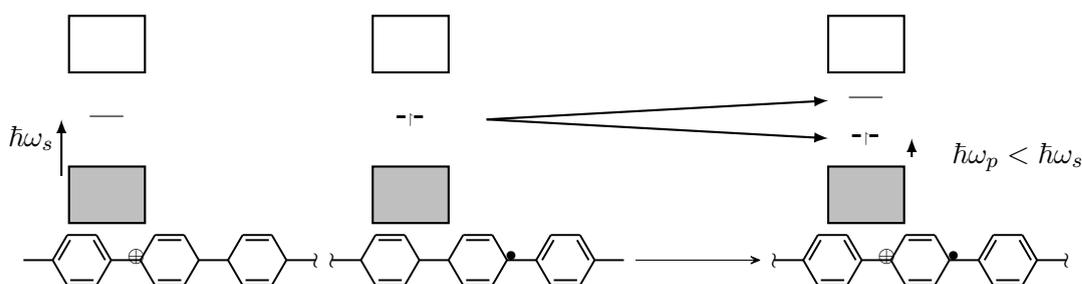


FIGURE I.2.13. – Polaron dans le polyparaphénylène

deux solitons chargés (positivement ou négativement) peuvent former un troisième type de quasi-particule, le bipolaron. Un bipolaron résulte donc de l'association de deux charges (positive ou négative) avec une distorsion. Un exemple de bipolarons dans de polyparaphénylène est donné en figure I.2.14.

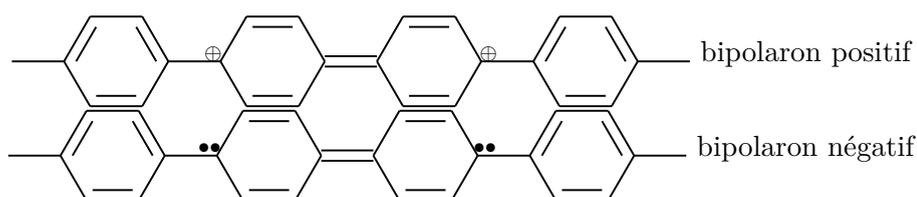


FIGURE I.2.14. – Bipolarons dans le polyparaphénylène

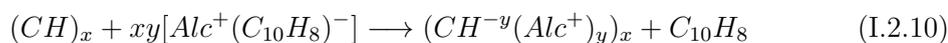
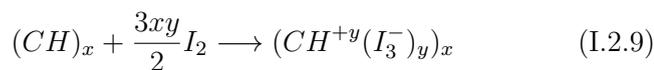
I.2.3.3. Dopage des polymères conducteurs

Comme la plupart des polymères conducteurs ne possède pas de porteurs de charges dans leur état neutre, ces charges peuvent être générées par oxydation ou réduction du polymère. Par analogie avec les systèmes inorganiques, on parle de dopage, celui-ci permet de créer des défauts (solitons, polarons ou bipolarons) en tant que porteurs de charges. Il existe trois méthodes utilisées afin de générer ces défauts : le dopage chimique, la photo-génération et l'injection de charges. La population en solitons, polarons ou bipolarons croit en fonction

du taux de dopage, pouvant se recouvrir en formant de nouvelles bandes. À des taux de dopage suffisamment élevés, ces sous-bandes peuvent fusionner avec les bandes de valence et de conduction donnant au polymère des propriétés de conduction métallique [52].

Dopage chimique

Le dopage chimique d'un polymère est effectué en l'exposant à une solution, à des vapeurs de dopant, ou par voie solide. En général, les polymères conducteurs peuvent être dopés de plusieurs façon par des processus d'oxydo-réduction au cours desquels le nombre d'électrons de la chaîne du polymère est modifié. Les dopages de type p utilisent des oxydants comme I_2 , Br_2 , $FeCl_3$ ou encore AsF_5 , alors que les dopages de type n sont généralement effectués avec des sels organométalliques (généralement alcalins) à base de sodium, lithium ou potassium [35, 36, 54]. Les équations I.2.9 et I.2.10 représentent les mécanismes de dopage n et p respectivement dans le polyacétylène [55].



La polyaniline et les poly(vinylène hétéroaromatique) peuvent être dopés par des processus différents [56, 57]. Le polymère est en réalité rendu conducteur par réaction avec un acide. La polyaniline (PANI) est le premier polymère conducteur découvert possédant ce mécanisme de dopage particulier [58]. La forme non dopée du polymère, appelée émeraaldine base, peut être assimilée à celle d'un copolymère comme on le voit sur la figure I.2.15. Lors

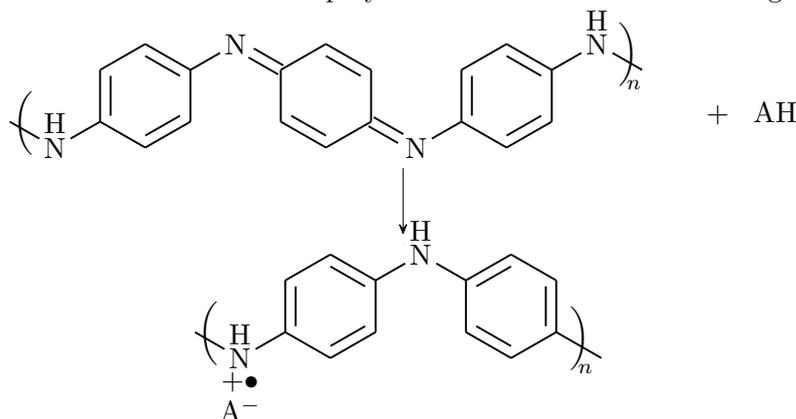


FIGURE I.2.15. – Dopage de la polyaniline (éméraaldine base) par un acide (AH)

du dopage avec un acide, celui-ci vient protoner les sites imines du polymère [59]. Cette protonation conduit à la formation d'un électron non apparié par unité et par une augmentation de 9 ordres de grandeur de la conductivité électrique du polymère [58]. Ce processus diffère des dopages par oxydo-réduction, car le nombre d'électrons de la chaîne du polymère reste inchangé.

Dans les deux cas, que ce soit par des processus d'oxydo-réduction ou acide-base, le dopage du polymère génère une charge sur la chaîne du polymère, celle-ci est neutralisée par un contre ion appelé dopant.

Dopage électrochimique

Les polymères peuvent être dopés par voie électrochimique [60]. Une électrode constituée par le polymère, déposé sur un substrat conducteur, et sa contre électrode sont immergées dans une solution électrolytique constituée d'un solvant et d'un sel. L'application d'une tension adéquate entre les deux électrodes permet d'ajouter ou de retirer des électrons au polymère. La charge ainsi créée sur la chaîne macromoléculaire va être neutralisée par un ion de l'électrolyte.

Dopage par photo-génération

Lorsque le polymère dans son état neutre est soumis à un rayonnement lumineux suffisamment énergétique, celui-ci est excité localement. La photo-excitation du polymère conduit à la génération d'une paire électron-trou (appelé exciton). Selon le polymère, l'exciton peut se recombiner de façon donnant naissance à un phénomène de photoluminescence ou d'électroluminescence dans le cas d'une génération d'exciton électro-induite [61].

I.2.4. Propriétés de transport des polymères conducteurs

Les phénomènes thermoélectriques font appel à trois coefficients de transport, à savoir les conductivités électriques et thermiques et le coefficient de SEEBECK, et ceux-ci dépendent de la température. Par conséquent, nous discuterons par la suite des modèles développés pour décrire les dépendances en température des conductivités électriques et du coefficient

SEEBECK.

I.2.4.1. Transport électronique des systèmes désordonnés

Les polymères sont des matériaux désordonnés majoritairement amorphes ou semi-cristallins. L'absence d'un réseau cristallin idéal, mène à la formation d'états localisés à l'intérieur du gap [62], comme il est montré en figure I.2.16 avec l'exemple du silicium. Une mince frontière, appelée limite de mobilité E_μ , sépare alors ces états localisés des états étendus [63].

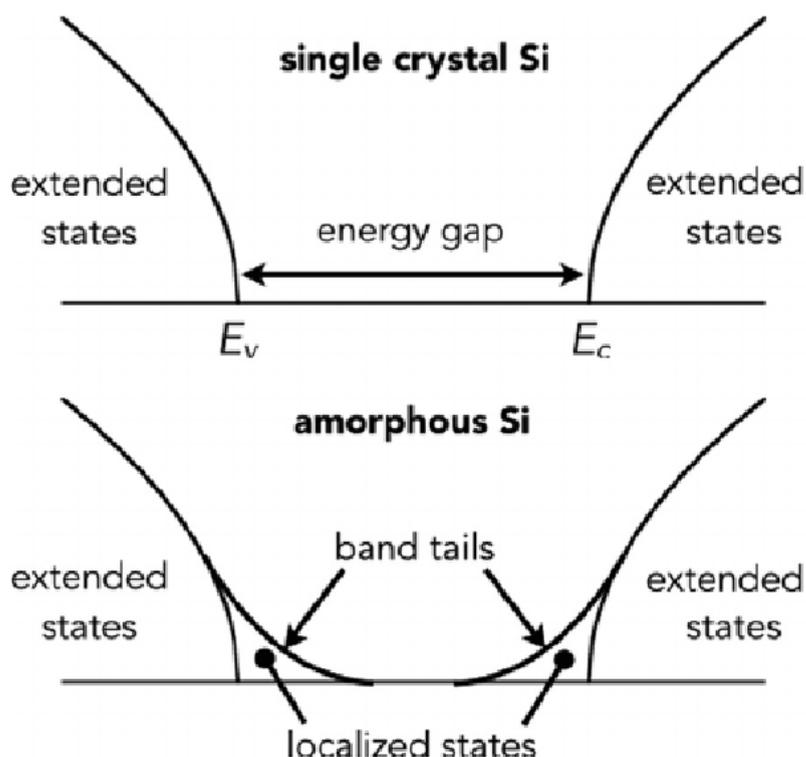


FIGURE I.2.16. – Comparaison de la densité d'états dans le silicium cristallin et amorphe (D'après [64])

Lorsque l'énergie de FERMI se situe en dessous de cette limite E_μ , le transport des charges ne peut s'effectuer que grâce aux phonons. La conductivité électrique peut observer deux types de comportement [65] :

À basse température, les électrons au niveau de Fermi transitent d'un état localisé à un autre par effet tunnel. Ces sauts sont facilités par le nombre de phonons accrus avec la température. En considérant deux états localisés d'une distance R , et dont l'écart en énergie est de ΔE , l'électron peut transiter d'un état à un autre par absorption d'un phonon. La conductivité électrique σ est dans ce cas un compromis entre une conduction par sauts à

courte portée $\sigma \propto e^{\frac{2R}{\zeta}}$ (dépendant de la longueur de localisation électronique ζ) et par activation thermique $\sigma \propto e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$. En conséquence, les sauts électroniques se font en minimisant l'énergie de saut $W = \frac{2R}{\zeta} - \frac{\Delta E}{k_B T}$. La conductivité électrique suit alors la loi de MOTT du saut à portée variable en dimension d [66] :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}} \quad (\text{I.2.11})$$

T_0 , la température de MOTT dépend à la fois de la longueur de localisation électronique ζ et de la densité d'état électronique au niveau de Fermi $N(E_F)$:

$$T_0 \propto \frac{1}{\zeta^3 k_B N(E_F)} \quad (\text{I.2.12})$$

On peut remarquer qu'une grande conductivité électrique implique une faible température de MOTT, comme on peut le voir sur la figure I.2.17.

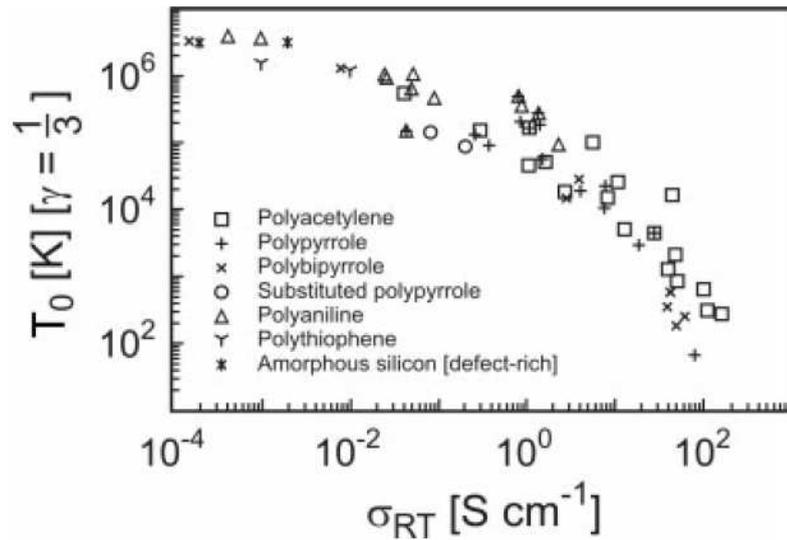


FIGURE I.2.17. – Température de MOTT de quelques polymères conducteurs en fonction de leur conductivité électrique à température ambiante (D'après [67])

Dans le cas où le transport de charges s'effectue entre différents états localisés (i.e. quand le transport de charges s'effectue par saut à portée variable) la dépendance en température

SEEBECK est alors donnée par la relation suivante [68] :

$$\alpha \propto \frac{k_B^2}{e} \left. \frac{\partial \ln N(E_F)}{\partial E} \right|_{E_F} \quad (\text{I.2.13})$$

Comme on peut le voir, si la densité électronique au niveau de FERMIE $N(E_F)$ est constante alors le coefficient SEEBECK est nul.

Dans le cas où la température est suffisamment élevée, seuls les électrons se trouvant au niveau de la limite de mobilité sont excités [66]. La conductivité électrique retrouve sa forme usuelle avec la statistique de BOLTZMANN [31] :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_\mu - E_F}{k_B T}} \quad (\text{I.2.14})$$

I.2.4.2. Transport électronique des systèmes métalliques

La conductivité intrinsèque des polymères : le modèle du métal quasi- 1D de Kivelson-Heeger

A des taux de dopage suffisants et lorsque le polymère comporte peu de défauts, les états polaroniques peuvent être assez nombreux pour créer de nouvelles bandes dans le gap. Ces nouvelles bandes induisent alors des propriétés métalliques aux polymères. La conductivité électrique atteint plusieurs centaines de siemens par centimètre et peut diminuer lorsque la température augmente. La conductivité électronique d'un métal dépend essentiellement du libre parcours moyen électronique ℓ , de sa densité d'états $N(E_F)$ et de la vitesse de FERMIE v_F [31] :

$$\sigma = \frac{e^2}{3} \ell v_F N(E_F) \quad (\text{I.2.15})$$

À cause de la nature quasi unidimensionnelle des polymères, seuls les phonons de composante $2k_F$ (*i. e.* au niveau de FERMIE) et de fréquences $\omega_0 = 2k_F v_p$ (avec v_p la célérité des phonons) diffusent les électrons. Le libre parcours moyen électronique ℓ est limité par cette diffusion par les phonons, c'est-à-dire que la conductivité dépend de leur taux d'occupation (τ_p) : $\tau_p \propto \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)$ Comme les phonons sont excités thermiquement, la conductivité est

donc décroissante en fonction de la température [69, 70] :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} \quad (\text{I.2.16})$$

Dans le cas où le polymère est très conducteur, le coefficient SEEBECK peut alors se comporter comme un métal, c'est-à-dire présenter une dépendance linéaire en température (avec T_F la température de FERMI, e la charge élémentaire, k_B la constante de BOLTZMANN) [71] :

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \frac{T}{T_F} \quad (\text{I.2.17})$$

On peut également réécrire l'équation précédente en fonction de la densité d'états au niveau de FERMI $N(E_F)$ et de la densité de charge n , permettant ainsi d'estimer la densité d'états de FERMI par charge $\frac{N(E_F)}{n}$ et en utilisant la relation $E_F = k_B T_F = 3n/2N(E_F)$ [31] :

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e} T \frac{N(E_F)}{n} \quad (\text{I.2.18})$$

Nous avons vu les cas où le polymère conducteur est soit dans son état semi-conducteur soit dans son état métallique. Cependant, la polyaniline dopée camphresulfonate (PANI-CSA) est le seul polymère connu pour avoir une conductivité purement métallique jusqu'à présent [72]. En réalité, les polymères sont des matériaux semi-cristallins et leur dopage peut être non uniforme. Par conséquent, le matériau peut être considéré comme un métal noyé dans une matrice isolante et leurs propriétés de transport peuvent être décrites avec un autre modèle.

L'effet tunnel entre les régions métalliques : le modèle de Sheng

Un polymère conducteur est généralement constitué de régions très conductrices (métalliques) où le polymère est dopé, et d'autres isolantes (où il est non-dopé). Dans le cas où le polymère est suffisamment ordonné, la conduction électronique résulte d'une combinaison entre le transport électronique dans les régions ordonnées (où la conductivité électrique est modélisée avec le modèle de HEEGER-KIVELSON), et le transport d'électrons entre

ces régions métalliques (à travers des régions isolantes). La conductivité électrique peut être décrite grâce au modèle d'effet tunnel induit par fluctuations de potentiel proposé par SHENG [73].

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{T_0}{T_1+T}} \quad (\text{I.2.19})$$

Avec $T_1 = \frac{8\varepsilon\varepsilon_r SV}{e^2 \lambda k_B}$ et $T_0 = \frac{2T_1}{\pi \lambda \sqrt{\frac{2mV}{\hbar^2}}}$. V étant la hauteur de la barrière de potentiel, λ la largeur de la barrière, S la surface de la jonction, k_B la constante de BOLTZMANN, e la charge électronique, $\varepsilon\varepsilon_r$ la constante diélectrique du milieu isolant et \hbar la constante de PLANCK réduite.

Le rapport $\frac{T_1}{T_0} \propto \lambda \frac{\sqrt{2mV}}{\hbar}$, va définir la probabilité de transmission (Γ) d'un électron à travers la barrière, plus ce rapport sera élevé plus la probabilité sera faible ($\Gamma \propto e^{-\frac{\lambda \sqrt{2mV_0}}{\hbar}}$).

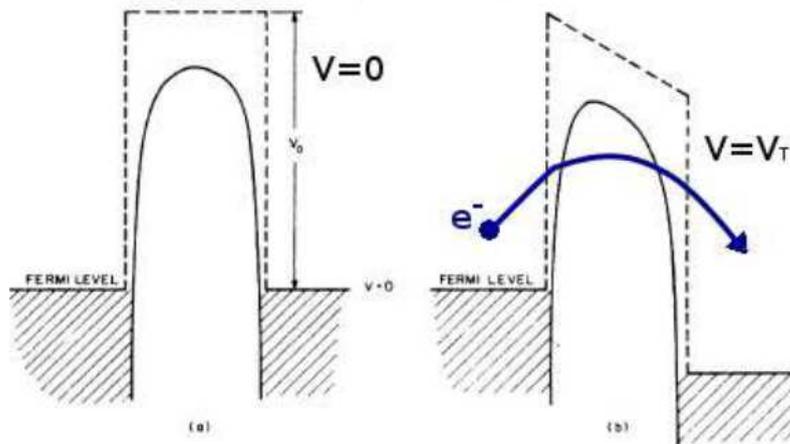


FIGURE I.2.18. – Principe de conduction électronique d'après le modèle de SHENG (D'après [73])

Ce modèle a été développé afin de décrire les systèmes dans lesquels la conduction électronique est principalement dominée par le transfert d'électrons entre des régions métalliques séparées par de petites régions isolantes. Ces dernières sont schématisées par une barrière de potentiel de hauteur V (figure I.2.18). Le mouvement électronique à l'intérieur des régions conductrices induit un excès ou un déficit de charges à la limite de cette barrière. Celle-ci étant de petite taille comparativement aux régions conductrices, ce déficit ou cet excès de charges induit de larges fluctuations de potentiel. Ceci a pour conséquence de moduler la barrière de potentiel et ainsi faciliter le transfert électronique entre les différentes régions

conductrices.

Pour des températures très inférieures à T_1 , la conductivité est constante puisque l'on est dans un régime d'effet tunnel simple. Lorsque la température est très supérieure à T_1 , en revanche, on est dans un régime activé thermiquement, c'est-à-dire, avec une conductivité électrique croissante en température.

L'expression générale du coefficient SEEBECK dans le cas d'un mélange de deux types de matériau est [74] :

$$\alpha = \frac{W_1}{W} \alpha_1 + \frac{W_2}{W} \alpha_2 \quad (\text{I.2.20})$$

Où W , est la résistance thermique totale de l'échantillon, W_1, α_1 les résistances thermiques et le coefficient SEEBECK des régions conductrices, W_2, α_2 les résistances thermiques et le coefficient SEEBECK des barrières isolantes. Dans le cas où les régions isolantes sont suffisamment fines, le flux thermique n'est pas, ou peu, diffusé par la barrière, au contraire du flux électronique $W_1 \gg W_2$, et l'équation I.2.20 donne alors $\alpha \approx \alpha_1$. Dès lors où les régions conductrices sont métalliques nous avons $\alpha_1 \propto T/T_F$ (T_F la température de FERMI) comme dans l'expression I.2.17.

I.2.5. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le concept des polymères conducteurs et les mécanismes par lesquels ils peuvent être conducteurs électroniques. Comme le montre la figure I.2.19, certains polymères conducteurs peuvent atteindre des conductivités électriques pouvant égaler celles des métaux amorphes à température ambiante. Les meilleurs d'entre eux pouvant égaler celles des métaux conventionnels [72].

Selon le polymère considéré, son dopant, son taux de dopage..., l'amplitude de sa conductivité électrique peut varier de plusieurs dizaines d'ordres de grandeur. Il en va de même pour sa dépendance en température. Celle-ci peut croître en température comme un isolant, ou bien comporter un "cross-over" métallique, voir plus rarement décroître complètement comme un métal [72].

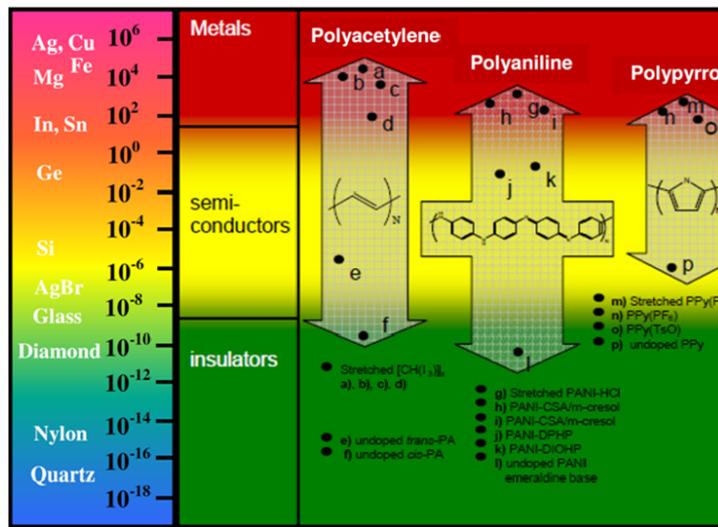


FIGURE I.2.19. – Conductivité électrique à température ambiante de différents polymères conducteurs (D’après [75])

Ainsi, tous les modèles décrivant les dépendances en température des conductivités électriques des polymères conducteurs présentés précédemment(cf. chapitre I.2.4 page 63) peuvent être résumés par le modèle hétérogène introduit par Kaiser [76] :

$$\sigma = \left(\rho_0 e^{\left(\frac{T_1}{T_2+T}\right)^\gamma} + \rho_1 e^{-T_{ph}/T} + \rho_2 \right)^{-1} \quad (I.2.21)$$

Où $\rho_0, \rho_1, \rho_2, T_1, T_2, T_{ph}$ et γ sont des constantes.

- Avec $T_2 = 0, \rho_1 = \rho_2=0$ et $\gamma = \frac{1}{d+1}$, cette équation devient alors celle du saut à portée variable de MOTT, décrivant la conductivité des semi-conducteurs amorphes à basse température.

- Avec $T_2 = 0, \rho_1 = \rho_2=0$ et $\gamma = 1$, elle devient celle du saut à portée variable de MOTT à haute température.

- Avec $T_2 \neq 0$ et $\gamma = 1$, l’équation devient celle modélisant le saut électronique à travers une fine barrière de potentiel séparant des régions métalliques décrit par SHENG.

En résumé, la conduction électronique dans les polymères conducteurs est induite par leur dopage soit par oxydo-réduction, soit par des processus acido-basiques. En fonction de leur taux de dopage ou de leur cristallinité, les polymères conducteurs peuvent présenter un comportement semi-conducteur ou métallique dans leurs propriétés de transport. Par

conséquent, l'ampleur de leur conductivité et le coefficient de Seebeck dépendent fortement de ces facteurs. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I.1.2 p. 33, l'efficacité thermoélectrique d'un matériau est fonction du facteur de mérite $ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$, α étant le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique et κ la conductivité thermique. Afin d'améliorer cette grandeur, il faut trouver une voie efficace pour obtenir un polymère possédant à la fois une conductivité électrique et un coefficient SEEBECK élevés.

I.3. Performances thermoélectriques des polymères conducteurs

Comme nous l'avons vu précédemment dans la section I.1.2 page 33, les performances thermoélectriques d'un matériau dépendent de trois grandeurs, sa conductivité électrique σ , sa conductivité thermique κ et son coefficient SEEBECK α . L'efficacité thermoélectrique d'un matériau est exprimée à travers le facteur de mérite sans dimension $ZT = \alpha^2 \sigma / \kappa T$.

La conductivité thermique κ des polymères conducteurs est généralement faible, le maximum reportée dans la littérature étant de $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ mais elle est la plupart du temps inférieur à $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [77]. De plus, nombres d'études sur les propriétés thermoélectriques des polymères sont effectuées sur des films minces de quelques micromètres d'épaisseur. La mesure de la conductivité thermique de ce type d'architecture est difficile à effectuée, à cause de la conduction thermique du substrat ou de l'anisotropie des propriétés de transport du matériau [77, 78]. Pour ces raisons, de nombreuses études se focalisent sur la conductivité électrique σ et le coefficient SEEBECK α . Afin d'améliorer les performances thermoélectriques d'un matériaux, il est ainsi nécessaire de trouver un compromis entre ces grandeurs et maximiser le facteur de pouvoir $PF = \alpha^2 \sigma$.

Ce chapitre traite des propriétés thermoélectriques des polymères conducteurs et vise à décrire l'état de l'art de ce sujet. Dans un premier temps, les propriétés thermoélectriques intrinsèques des polymères conducteurs seront abordées, et nous verrons différents axes de recherche étudiés et visant à les améliorer. D'autre part, nous parlerons des composites à base de polymères conducteurs, organique ou hybride, de leurs propriétés et de leurs performances. Nous terminerons en présentant quelques exemples de modules thermoélectriques organiques développés ces dernières années.

I.3.1. Propriétés thermoélectriques intrinsèques des polymères conducteurs

Une première voie de recherche sur les polymères conducteurs consiste à étudier leurs propriétés thermoélectriques intrinsèques. Si les premières études des propriétés thermoélectriques de polymères conducteurs avaient pour but principal d'en caractériser leurs propriétés électroniques, l'intérêt pour les polymères conducteurs en tant que matériau thermoélectrique s'est développé à la fin des années 90 [79–87].

polymère-dopant	α ($\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)	σ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	κ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	ZT (ou PF ($\mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$))
PAC-I ₂ [84, 85]	28	10 ⁴	0.7	0.35
PPy-Tosylate [86]	11	180	0.2	2 10 ⁻³
Pani-CSA [83, 86]	10	100	0.3	4.4 10 ⁻³
PPy-PF ₆ [87]	5-12	80-340	-	– (0.8-2.2)

Tableau I.3.1. – Exemples des propriétés thermoélectriques de quelques polymères

Le facteur de mérite $ZT = \alpha^2 \sigma / \kappa T$ de ces polymères ne dépassait alors pas 10⁻³ à 10⁻², le tableau I.3.1 regroupe quelques exemples des premiers polymères-dopants étudiés et leurs propriétés thermoélectriques.

I.3.1.1. Influence du dopage

Comme il est précisé dans la section I.1.3.1 page 40, les performances thermoélectriques d'un matériaux dépendent de sa concentration en porteurs de charges et donc de son taux de dopage [13, 88–90]. Cependant, si la conductivité électrique σ d'un matériau est croissante avec son taux de dopage, son coefficient SEEBECK α quant à lui décroît. Le taux de dopage du polymère est donc un élément essentiel pour optimiser le facteur de pouvoir $PF = \alpha^2 \sigma$ [88–98]. Le contrôle du taux de dopage des polymères conducteurs peut être effectué selon différentes voies.

L'une des voie utilisée pour modifier le taux de dopage du polymère est de faire varier la concentration en dopant utilisé lors de la synthèse [95, 97, 98]. Dans le cas de la PANI-HCl, les performances thermoélectriques du polymère sont optimum pour une concentration en

acide de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, avec un ZT à 300 K de $2.8 \cdot 10^{-4}$ [97]. Le contrôle du taux de dopage du polymère peut également être réalisé en soumettant le polymère, généralement sous forme de film, à une solution ou à des vapeurs oxydantes ou réductrices pendant un certain laps de temps qui va déterminer le taux de dopage du polymère [91, 96]. Dans le cas du PEDOT, ce dernier peut être dédopé avec une solution d'hydrazine ou de tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE) [99–101].

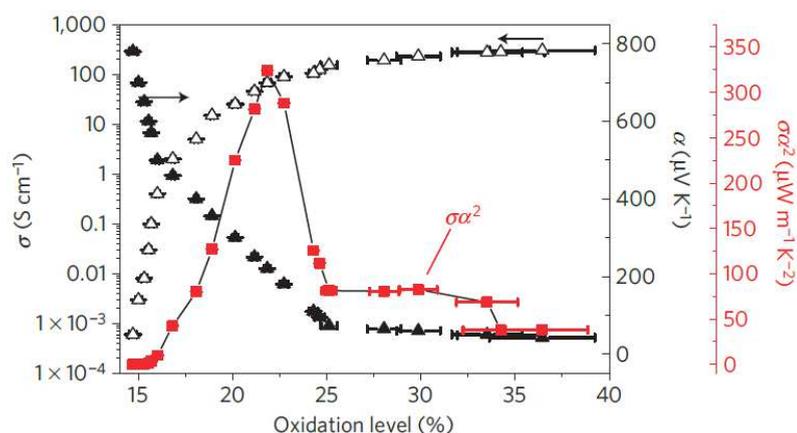


FIGURE I.3.1. – Facteur de mérite du PEDOT-Tosylate en fonction de son taux d'oxydation (D'après [96])

Par exemple, un film de PEDOT optimalement dopé Tosylate (Tos) peut être dédopé par des vapeurs de tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE). Comme le montre la figure I.3.1, la conductivité électrique du polymère croît ainsi en fonction du taux de dopage alors que son coefficient SEEBECK décroît. A un taux de dopage de 22% le PEDOT-Tos, présente ainsi un facteur de pouvoir maximale de $325 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ donnant un facteur de mérite de 0.25 en supposant une conductivité thermique de $0.35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

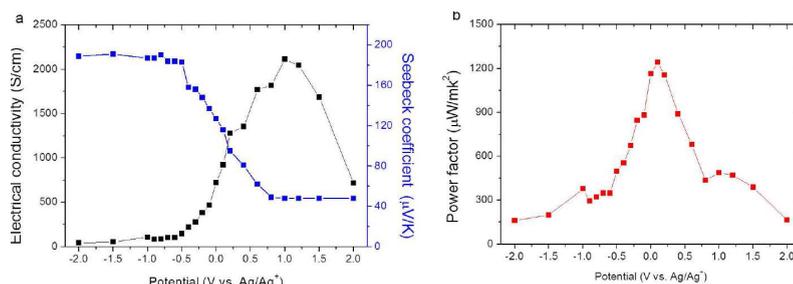


FIGURE I.3.2. – (a) Conductivité électrique, coefficient SEEBECK et (b) facteur de pouvoir du PEDOT-Tos en fonction du potentiel appliqué (*vs.* Ag/AgCl) (D'après [93])

Le taux de dopage d'un polymère peut être également contrôlé de manière précise par voie

électrochimique. Le processus de dopage/dédopage du polymère est réalisé grâce à une cellule à trois électrodes dans une solution électrolytique, en utilisant une contre électrode et une électrode de référence. Grâce à cette procédure, le facteur de pouvoir maximale enregistré aujourd'hui pour les polymères a été obtenu sur film de PEDOT dopé Tosylate synthétisé en présence d'un copolymère triblocs (poly(éthylène glycol)-block-poly(propylène glycol)-block-poly(éthylène glycol)) [93]. Le taux de dopage a été contrôlé de manière précise électrochimiquement, le facteur de pouvoir du polymère est ainsi maximal à $1250 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ pour un potentiel 0.1 V vs Ag/AgCl (voir figure I.3.2).

I.3.1.2. Influence du dopage secondaire

Le terme de "dopage secondaire" se réfère à l'amélioration de la conformation de la chaîne d'un polymère soit au moyen de solvants ou l'utilisation de dopants spécifiques.

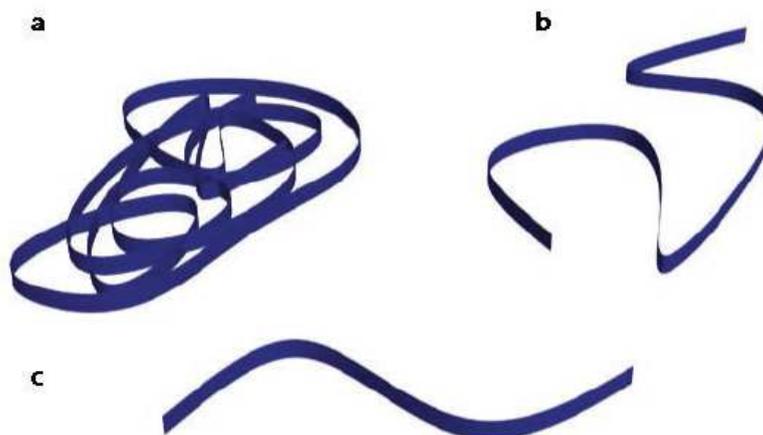


FIGURE I.3.3. – Conformation compacte (a) étendue (b) et linéaire (c) d'un polymère (D'après [102])

La conformation du polymère a un impact important sur la conductivité du polymère, une conformation linéaire, plus organisée (et partiellement cristallisée), possède une conductivité accrue par rapport à une conformation enchevêtrée et désorganisée (voir figure I.3.3).

Par exemple, la PANI-CSA (polyaniline dopée camphresulfonate) peut être dopée secondairement avec le méta-crésol. Lorsque celle-ci est solubilisée dans le méta-crésol, le solvant induit une meilleure conformation du polymère, par rapport à un autre solvant comme le chloroforme. L'utilisation du méta-crésol comme solvant pour la PANI-CSA induit des in-

teractions entre le groupe carbonyle du CSA et hydroxyle du méta-crésol, ainsi qu'une forte interaction électrostatique entre les cycles. Ces interactions induisent alors un changement de conformation [89, 103]. La conductivité peut être augmentée jusqu'à adopter un comportement métallique [103]. Il en résulte une forte augmentation de la conductivité, passant de $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $220 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, alors que le coefficient SEEBECK n'augmente que très légèrement de 17 à $20 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$.

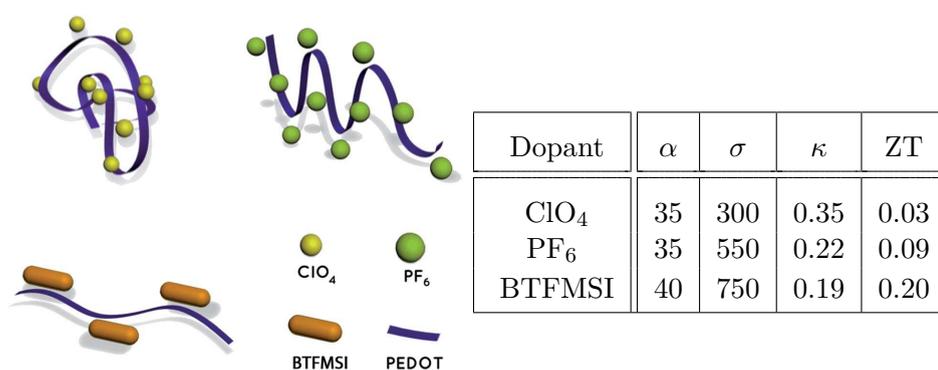


FIGURE I.3.4. – Exemple de conformation du PEDOT avec différents dopants et leurs propriétés thermoélectriques (α en $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, σ en $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et κ en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) (D'après [104])

Un autre moyen d'améliorer la conformation du polymère est d'utiliser un dopant assez volumineux pour étendre la chaîne du polymère. CULEBRAS et al. ont démontré qu'en utilisant le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (BTFMSI) comme dopant pour le PEDOT, l'amélioration de la conformation du polymère permettait d'augmenter les propriétés thermoélectriques du polymère comparativement à des dopants plus petits (figure I.3.4).

Afin d'améliorer et d'obtenir un PEDOT à haute conductivité électrique, MASSONNET *et al.* ont étudié un PEDOT dopé au trifluorométhanesulfonate (Otf) présentant une conductivité électrique à température ambiante de $1200 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [105]. Ils ont montré que l'utilisation d'un double traitement, en immergeant un film mince de PEDOT-Otf dans une solution de N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) puis dans une solution d'acide sulfurique $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, permet d'augmenter cette conductivité jusqu'à $5400 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les mesures effectuées par synchrotron GIWAXS (Grazing-Incidence Wide-Angle X-Ray Scattering) indiquent qu'une telle augmentation de la conductivité électrique est due à l'augmentation de la taille des domaines cristallins induits par le traitement.

Un autre type de dopant, également très intéressant du point de vue thermoélectrique,

est les polyanions. L'utilisation de tel dopants, notamment pendant la polymérisation, permet d'obtenir une chaîne plus régulière [33, 78, 93, 106]. Cependant, le polyanion dopant est souvent en excès. Le matériau final est constitué d'un mélange intime entre le polymère conducteur dopé et le polyanion isolant. Dans le cas du poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-polystyrènesulfonate (PEDOT-PSS), la fraction de PSS non liée au PEDOT peut être minimisée en utilisant des solvants organiques, tels que l'éthylène glycol ou le diméthylsulfoxyde [106].

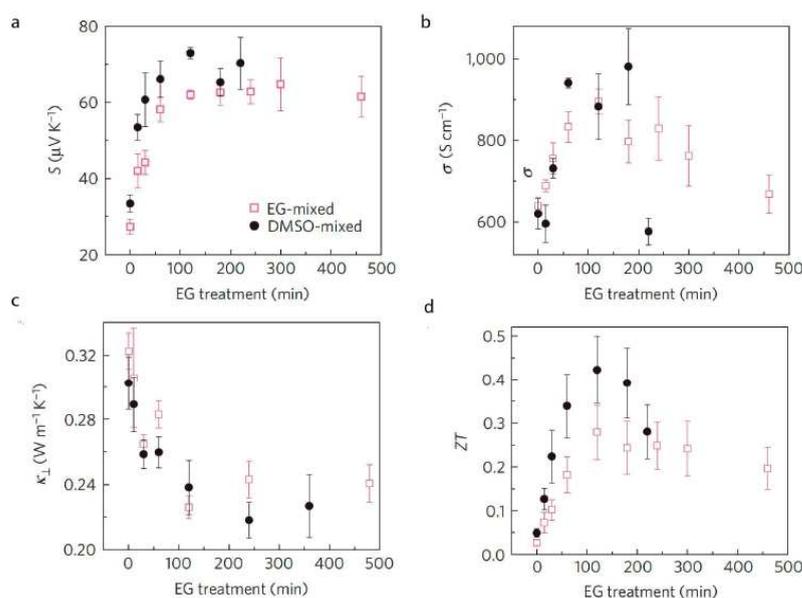


FIGURE I.3.5. – (a) coefficient Seebeck ; (b) conductivité électrique (c) conductivité thermique et (d) facteur de merite en fonction du temps de traitement du PEDOT :PSS par l'éthylène glycol (D'après [78])

Ceci permet à la fois d'augmenter la conductivité électrique jusqu'à $1400 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et le pouvoir thermoélectrique mais également de diminuer la conductivité thermique du polymère (voir figure I.3.5). Le record de performance thermoélectrique d'un polymère conducteur a été atteint en mai 2013 par KIM et al , avec un facteur de mérite de 0.42, obtenu sur du PEDOT-PSS [78].

L'étirement du polymère sous forme de film peut également améliorer sa conductivité ou son coefficient SEEBECK. Par exemple, l'étirement de 600 % d'un film de polyéthoxy-paraphénylène vinylène-co-paraphénylène vinylène dopé à l'iode, permet d'augmenter sa conductivité de $3 \text{ S} \cdot \text{cm}$ à $350 \text{ S} \cdot \text{cm}$ en gardant un coefficient SEEBECK de $40 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 313K. La polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique et déposée avec une solution de N-

méthylpyrrolidinone, voit son coefficient SEEBECK augmenter de $-2 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à $9 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, lorsque le film est étiré à 400 % [107].

I.3.1.3. Études de copolymères

Une voie de recherche, naissante, consiste à étudier les propriétés thermoélectriques de polymères dits de troisième génération. Ces polymères sont des copolymères conjugués constitués d'unités donneurs et accepteurs d'électrons permettant de diminuer le gap énergétique. Il existe peu de littérature concernant cette stratégie pour l'instant [94,108,109]. Par exemple ZHANG et al ont étudiés plusieurs copolymères constitués de dérivés de thiophène, benzothiadiazole ou pyrrole connus pour être des copolymères à hautes mobilités électroniques $\sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [109]. Ils ont notamment obtenu des conductivités de $62 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et un pouvoir thermoélectrique de $45 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ sur un copolymère de poly[2,5-bis(2-hexyldec-yl)-2,3,5,6-tetrahydro-3,6-dioxopyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-diyl-alt-[2,2':5',2"-terthiophene]-5,5"-diyl] (PDPP3T) (Figure I.3.6).

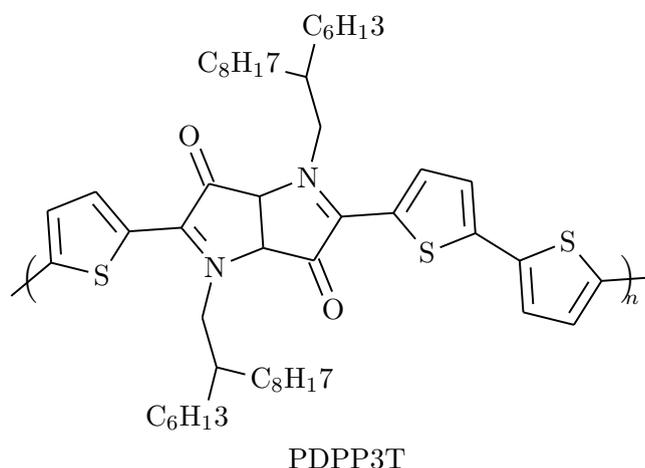


FIGURE I.3.6. – Structure du PDPP3T

SHI *et al.* se sont également intéressés à l'effet de l'introduction de fonctions halogénées dans la structure du polymère. Le polymère de base est un BDPPV (poly(p-phénylène vinylène) benzodifurandione) dopé N-DPI ((4-(1,3-diméthyl-2,3-dihydro-1H- benzoimidazol-2-yl)phényl)diméthylamine) connu pour posséder une mobilité électronique élevée ($\sim 1.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [94]. Ils ont étudié l'influence de l'introduction de fonction chlorée ou fluorée dans le polymère sur ses propriétés de transport (figure I.3.7).

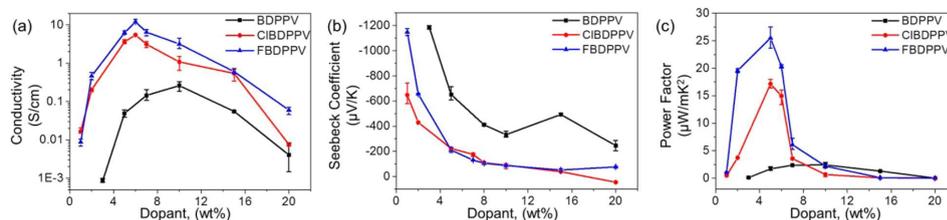


FIGURE I.3.7. – Influence de la substitution halogénée (chlore et fluor) sur la conductivité électrique et le coefficient Seebeck du BDPPV en fonction de son taux de dopage au N-DPI

Leur étude a permis de démontrer que la substitution par les fonctions halogénées permettait d'accroître la conductivité électrique du polymère de près d'un ordre de grandeur, atteignant $14 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ lorsqu'il était substitué avec un fluor et dopé optimalement ($\sim 6\%$ en masse), et attribué à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges. L'augmentation de cette mobilité par la substitution halogénée induit également une diminution en valeur absolue, du coefficient Seebeck, il passe ainsi de $-400 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le BDPPV à $-100 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le polymère substitué au fluor.

Un autre exemple est donné par les travaux de WANG *et al.* qui ont étudié l'influence de la structure du squelette du copolymère de poly ((9,9-dioctylfluorène) -2,7-diyle benzothiadiazole) dopé FeCl_3 sur ses propriétés thermoélectriques [110]. Ils ont montré que l'introduction d'unités thiophène dans la structure du copolymère conduit à une diminution de son gap et à un arrangement moléculaire plus régulier. Ceci conduit à une augmentation de la conductivité électrique du copolymère de 0.9 à $1.9 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante alors que le coefficient de SEEBECK diminue de 100 à $50 \text{ nV} \cdot \text{K}^{-1}$.

I.3.2. Propriétés thermoélectriques des composites à base de polymères conducteurs

Un autre axe de recherche dans l'amélioration des performances thermoélectriques des polymères, consiste à étudier des matériaux constitués à la fois de polymères conducteurs et des nano-particules, formés par un matériau nanostructuré emprisonné dans une matrice constituée par le polymère conducteur. Il existe principalement deux approches de recherches sur l'étude des nanocomposites : la première étant axée sur les matériaux tout

organique de polymères et nanotubes de carbone ou graphène possédant des conductivités électriques élevées, la seconde quant à elle, axée sur les matériaux hybrides de polymères et nanocristaux inorganiques possédant des coefficients SEEBECK élevés. L'utilisation de polymère conducteur comme matrice permet de réduire la conductivité thermique du composite, mais également d'améliorer la mise en œuvre des nanoparticules. Cependant, afin d'obtenir des conductivités électriques les plus élevées possibles, le seuil de percolation doit être atteint.

I.3.2.1. Composites polymères organiques

Que ce soit les nanotubes de carbone ou le graphite, ces derniers possèdent à la fois de bonnes conductivités électriques $2 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, mais des conductivités thermiques élevées pouvant atteindre $200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [111–113]. Les études des composites de polymères et de matériaux à base de carbone, résulte dans le fait que la matrice de polymère conducteurs permet ainsi de minimiser cette conductivité thermique sans pour autant dégrader la conductivité électrique ou le coefficient SEEBECK du matériau.

Un des aspect intéressant dans l'utilisation des nanoparticules organiques, est qu'elles peuvent interagir avec le polymère. Que se soit avec le graphène ou les nanotubes de carbones, la PANI préparée *in situ* par exemple, forme une interaction de type VAN DER WAALS entre les cycles du polymère et les particules [47, 114]. L'utilisation de ce type de synthèse permet ainsi d'améliorer la conformation du polymère et d'augmenter la conductivité et le coefficient SEEBECK du matériau.

Polymère ¹	σ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	α ($\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)	κ ($\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-2}$)	ZT
SWCNT+PEDOT-PSS [115]	400	27	0.4	0.02
SWCNT+ PEDOT-PSS [116]	1250	26	0.44	0.06
PVAc + CNT+ PEDOT-PSS [117]	1350	41	~0.33	~0.21

Tableau I.3.2. – Comparaison des propriétés thermoélectriques de composites avec et sans stabilisant

Afin, d'obtenir un composite le plus homogène possible, c'est dire avec une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice polymérique, on peut utiliser des stabilisants.

1. SWCNT : nanotubes de carbones monoparoi ; CNT : nanotubes de carbone ; PVAc : polyvinyl acétate

Par exemple, la présence de stabilisant, comme le Polyvinyl acétate, la méso-tétra (4-carboxyphényl) porphine ou de la gomme arabique, dans les composites améliore la dispersion des nanotubes dans la matrice polymère, améliorant ainsi la conduction électronique entre les nanotubes et de donne des performances thermoélectriques plus élevées, sans augmenter la conductivité thermique (voir tableau I.3.2) [115,117].

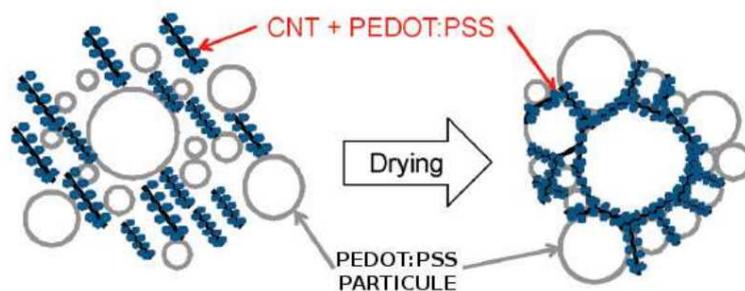


FIGURE I.3.8. – Composite PEDOT-PSS et nanotube de carbone (D’après [115])

KIM *et al* se sont intéressés au composite PEDOT-PSS avec différents types et concentrations de nanotubes de carbone, permettant de former un réseau interpénétré de nanotubes entre les particules de polymères (figure I.3.8) [115]. Le PEDOT-PSS est alors utilisé à la fois comme stabilisant et comme matrice. L’intérêt de créer ce réseau est de faciliter le transport des charges entre les nanotubes et le polymère, et d’augmenter ainsi sa conductivité électrique. La conductivité thermique diminue quant à elle, à cause de la diffusion des phonons entre les nanotubes et le polymère. Ils ont ainsi pu atteindre un facteur de mérite de 0.02 avec un composite composé de nanotubes de carbone mono-paroi et une concentration de 35 % en masse par rapport au PEDOT-PSS.

L’aspect des nanotubes de carbone est un élément essentiel, leur taille et leur nombre de parois vont influencer les propriétés du composite. BOUNIOUX *et al.* ont étudié la différence d’utilisation de nanotubes de carbone mono ou multiparois et leur influence sur les propriétés thermoélectriques d’un composite P3HT/ FeCl_3 -NTC [118]. Ils ont montré que le composite incorporant les NTC monoparois améliorerait considérablement la conductivité électrique jusqu’à $1000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ en comparaison du composite incorporant les NTC multiparois qui n’atteint que $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, alors que le coefficient de Seebeck reste constant $\sim 29 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. Ils expliquent que cette augmentation de la conductivité électrique est principalement due au rapport d’aspect plus élevé du NTC monoparois.

I.3.2.2. Composites polymères inorganiques

La seconde approche consiste à étudier les composites hybrides de polymère et de nanoparticules inorganiques. Les nanoparticules inorganiques possèdent des propriétés thermoélectriques accrues par rapport au même matériau massif, notamment un coefficient SEEBECK plus élevé ainsi qu'une conductivité thermique plus faible [119]. Cependant, la faible processabilité des nanoparticules limite leurs applications dans le domaine thermoélectrique. L'utilisation de composites hybrides de polymères conducteurs et nanoparticules inorganiques permet non seulement de pallier ce problème mais également d'augmenter les propriétés thermoélectriques du matériau. Parmi tous les composites, ceux à base de nanoparticules de tellure sont les plus étudiés car ce type de matériaux présente de bonnes propriétés thermoélectriques à température ambiante (voir section I.1.4 page 42) [120–124].

COATES *et al.* ont étudiés un composite de PEDOT-PSS et nanofils de tellure de bismuth de différentes tailles [120]. Ils ont montré que des nanofils plus longs ont tendance à réduire la conductivité électrique du composite pendant que son coefficient de SEEBECK augmente. Il y a deux explications hypothétiques de ces tendances. La première explication est que ces variations suivent un modèle composite en fonction de la quantité de polymère. La seconde explication repose sur la diffusion électron-phonon à l'interface entre le polymère et les nanoparticules.

On peut également citer TOSHIMA *et al.*, qui se sont intéressés à un composite de polyaniline dopée au camphresulfonate avec des nanoparticules de tellure de bismuth. Ils se sont intéressés à l'influence de la méthode de préparation, en réalisant le composite soit par mélange physique ou en solution. Au vu des images MET réalisées, et en comparant les propriétés thermoélectriques des deux composites, les propriétés environ 20 fois plus élevées du mélange physique ($PF=20 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) en comparaison avec le mélange de solution, ont été associées à une meilleure dispersion des nanoparticules. Ils ont pu ainsi obtenir un facteur de mérite mesuré à 350 K de 0.09 [121].

En plus des tellure de bismuth et nano-fils de tellure, on peut également citer les composites de PEDOT-PSS et oxyde de cobalt $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [125]. Ces derniers présentent de bons coefficients SEEBECK $\sim 130 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300K, mais des conductivités électriques

relativement faibles $7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (voir section I.1.4.3 page 44). Cependant, si le composite montre une augmentation importante de sa conductivité ($150 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 300 K), il présente également une diminution significative du coefficient SEEBECK proche de celui du PEDOT-PSS ($17 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$).

I.3.3. Premiers modules thermoélectriques organiques

Comme nous l'avons vu précédemment en section I.1.2.1, les modules thermoélectriques sont constitués d'une multitude de thermocouples, eux-mêmes, constitués de deux branches p et n (figure I.1.4a). Cette géométrie utilisée classiquement pour les matériaux inorganiques, à donc été également utilisée pour concevoir des modules prototypes à base de matériaux organiques.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées afin de les concevoir. BUBNOVA et al ont réalisé un module thermoélectrique par impression jet d'encre (figure I.3.9) [96]. Les branches n du modules sont composées de PEDOT optimalement dopé au Tosylate, et les branches p sont constituées d'un mélange tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ) et de polychlorure de vinyle (PVC).

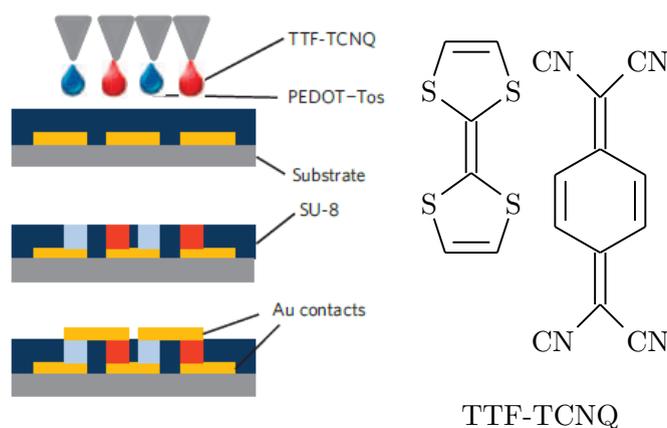


FIGURE I.3.9. – Exemple d'un module thermoélectrique tout organique PEDOT-pTs/TTF-TCNQ (D'après [96])

Le module entier est constitué de 54 thermocouples, mesure $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 30 \mu\text{m}$ et génère $0.128 \mu\text{W}$ d'électricité pour une différence de température de 10°C .

Étant donnée la nature flexible des polymères et leur facilité de mise en forme, il peut

être envisagé de les utiliser afin de créer des tissus avec une génération de puissance thermoélectrique intégrée. Du et al. ont ainsi démontré la faisabilité de ce concept, en réalisant un tissu de polyester recouvert de PEDOT-PSS [126].



FIGURE I.3.10. – I.3.10a photographie du tissu polyester après recouvrement avec le PEDOT-PSS. I.3.10b Schéma du dispositif. [126]

Bien que le prototype ne soit pas optimisé, la conductivité du polyester/PEDOT-PSS est de $1.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et son coefficient Seebeck de $16 \mu\text{W} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, un tissu constitué de 5 bandes de polyester/PEDOT-PSS peut délivrer 12 nW pour une différence de température de 75°C par rapport à la température ambiante (figure I.3.10).

D'autres prototypes de modules thermoélectriques ont été fabriqués à partir de polymère pressé. SUN *et al.* ont réalisé un module complet constitué de 35 thermocouples à bases de polymère de métaux de transitions [127]. Les branches n du module ont été réalisées avec du polyéthène tétrathiolate de nickel dopé au sodium, poly ($\text{Na}_x(\text{ETT-Ni})$), et les branches p réalisées à partir de polyéthène tétrathiolate de cuivre dopé au cuivre, poly ($\text{Cu}_x(\text{ETT-Cu})$), pressés sous 2 MPa en forme parallélépipédique (figure I.3.11). Le prototype peut développer une puissance de $1.2 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^2$ pour une différence de température de 30°C par rapport à la température ambiante.

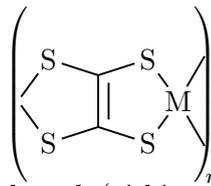


FIGURE I.3.11. – Structure du poly(éthène tétrathiolate de Métal M)

I.3.4. Conclusion

L'utilisation des polymères conducteurs dans le domaine de la thermoélectricité est un sujet de recherche relativement récent. Mais ils représentent une alternative intéressante

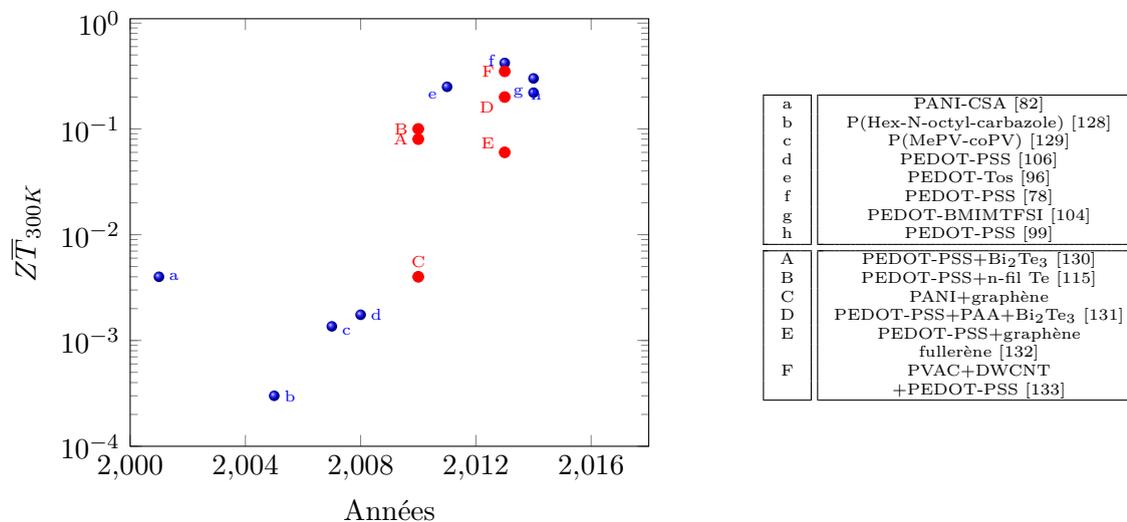


FIGURE I.3.12. – Évolution annuelle du facteur de mérite à 295 K des polymères conducteurs

vis-à-vis des matériaux inorganiques. Leur facilité de mise en forme leur faible coût et leur impact limité sur l'environnement, peut permettre l'élaboration de dispositifs aux géométries variées, mais également l'élargissement de ce type d'application.

Des progrès considérables ont été réalisés sur ces dix dernières années et les facteurs de mérite atteints sont proches de ceux requis pour la commercialisation de ces systèmes (figure I.3.12). Aujourd'hui, les deux polymères conducteurs les plus étudiés pour les applications thermoélectriques sont le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et la polyaniline.

Leur flexibilité, leur faible poids, leur coût ainsi que leurs propriétés électroniques leur confèrent un fort potentiel de développement pour la thermoélectricité. Cependant, pour pouvoir concrétiser leur utilisation dans de tels dispositifs, leurs propriétés thermoélectriques doivent approcher celles des matériaux actuels. Il est donc nécessaire d'améliorer la compréhension des phénomènes de transports ainsi que des divers mécanismes qui peuvent les affecter.

Deuxième partie

Partie expérimentale

II.1. Protocoles de synthèse et dopage de la polyaniline

MC DIARMID fut le premier à décrire les propriétés conductrices de la polyaniline en 1986 [55]. Depuis lors, elle est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés et possède une littérature fournie [72, 134–144]. Cette notoriété est principalement due à ses remarquables propriétés électroniques, celles-ci pouvant montrer un comportement entièrement métallique [72]. Le dopage-dédopage du polymère, pouvant s'effectuer par simple réaction acido-basique, permet l'utilisation d'un grand nombre de dopants différents.

Deux voies de synthèse, décrites dans la littérature, permettent d'obtenir la polyaniline : la voie électrochimique ou la voie oxydative [136]. Nous avons choisi d'utiliser la synthèse par voie oxydative, ceci permet d'obtenir la polyaniline en quantité suffisante pour pouvoir effectuer les diverses mesures physiques par la suite. De plus, ce type de polymérisation offre également une large palette de paramètres de synthèse comme le choix des réactifs ou les conditions de réactions possibles. La polymérisation de l'aniline peut en effet s'effectuer en présence d'oxydants faibles ou forts, en milieu acide ou basique [145–147]. Pour ajuster les propriétés physiques ou chimiques de la PANI, certains additifs peuvent également être utilisés dans son milieu réactionnel. On peut citer comme exemple, le chlorure de lithium utilisé pour empêcher le milieu de geler à très basse température ($T < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$), ou plus récemment, les tensioactifs et les liquides ioniques utilisés pour contrôler la nano-structure du polymère [148–151].

Ce chapitre rassemble les protocoles utilisés afin de réaliser les divers échantillons de polyaniline caractérisés par la suite. Au cours de ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'influence de la température de polymérisation, de la pression de pastillage utilisée, de la nature du dopant et du taux de dopage sur les propriétés de transport, magné-

tiques ou calorifiques de la polyaniline. Dans un premier temps, les protocoles de synthèses utilisés pour effectuer la polymérisation oxydative de l'aniline seront détaillés et discutés. Puis, je présenterai le protocole de dopage de la polyaniline par l'acide camphresulfonique.

II.1.1. Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est obtenue par polymérisation oxydative de l'aniline. Comme l'aniline est un composé facilement oxydable à l'air ou à la lumière, celle-ci est purifiée avant synthèse, par distillation sous vide et pression réduite (≈ 10 mbar) à 373 K [152]. L'aniline distillée est ensuite conservée à 278 K en chambre réfrigérée, sous argon et à l'abri de la lumière afin de limiter toute dégradation du monomère.

Certains facteurs dans le mécanisme de polymérisation peuvent influencer la morphologie du polymère et donc ses propriétés de transport. Il existe principalement quatre facteurs pouvant l'affecter : le temps de polymérisation, la nature du milieu réactionnel, la quantité d'oxydant utilisé et la température de polymérisation [143, 153].

La polymérisation de l'aniline est généralement effectuée en milieu acide (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 ,...), permettant ainsi d'obtenir le polymère dans sa forme dopée en fin de réaction [145, 146, 154]. L'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a été utilisé comme milieu réactionnel pour toutes les synthèses effectuées. Son faible pH, permet de privilégier les couplages monomères/oligomères en position *para*. Ceci mène alors à la formation d'une chaîne régulière avec une masse moléculaire élevée [145].

La génération des sites cations du monomère (ou oligomères) est effectuée grâce à la présence d'agents oxydants. La polymérisation de l'aniline peut être effectuée en présence d'une multitude d'agents oxydants ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, AgNO_3 ...) [145, 155]. Parmi ces agents oxydants, le persulfate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$), est le plus employé pour la polymérisation de l'aniline. Il possède un potentiel d'oxydation suffisamment élevé pour assurer la propagation de la chaîne [145].

Il a également été démontré que le ratio oxydant/monomère, r , joue un rôle important lors de la réaction. En mélange sous-stoechiométrique ($r < 1$), le polymère est obtenu sous sa

forme émeraude partiellement oxydée avec de faible rendement. Le rendement de polymérisation est optimum lorsque $1 < r < 1.5$. Lorsque $r > 1.5$, le polymère est alors suroxydé avec un rendement amoindri [156]. C'est pourquoi, l'oxydant qui a été choisi est le persulfate d'ammonium avec un ratio initial oxydant/monomère de 1.25. Ce ratio permet d'éviter les effets de suroxydation et d'obtenir un rendement de polymérisation acceptable.

La vitesse d'addition de l'oxydant dans la solution de monomère peut également affecter la structure du polymère. Après l'ajout de la solution oxydante, une partie de l'oxydant ne réagit pas et reste dans le milieu réactionnel. Durant les premières étapes de la polymérisation, une suroxydation de l'aniline ainsi que la formation de produits oligomères sont possibles [157,158]. Afin de pallier ce problème, l'oxydant utilisé pour les synthèses a été préalablement dissous dans une solution d'acide chlorhydrique, et l'ajout de la solution est effectué, gouttes à gouttes, en 15 minutes.

La température de polymérisation (T_{polym}) est également un facteur essentiel. La diminution de la température de polymérisation permet de limiter les réactions secondaires indésirables et d'obtenir un polymère avec une masse moléculaire importante et une structure régulière [153,156,159]. Plusieurs échantillons ont ainsi été réalisés à différentes températures afin d'étudier son impact sur les propriétés de transports de polyaniline. Les températures choisies vont de 293 K à 280 K avec une température intermédiaire de 284 K. Pour pousser notre étude plus loin, une polymérisation à très faible température (223 K) a été réalisée. Le protocole utilisé afin de réaliser cette étude a été légèrement modifié et est présenté en Section II.1.1.2 p. 93.

La polymérisation de l'aniline est composée de trois phases [160] :

- L'induction, cette phase correspond à la protonation et à la formation d'oligomères d'anilines [161].
- La polymérisation durant laquelle la chaîne du polymère se forme et se propage.
- La post-polymérisation.

La durée de réaction doit être suffisamment longue pour une polymérisation totale. Les études reportées par CAO *et al* sur l'influence du temps de polymérisation de l'aniline sur la conductivité électrique de la PANI, ont permis de montrer qu'une durée de 20–24 h permettait d'accroître sa conductivité électrique, c'est pourquoi (sauf indication), toutes les

polymérisations ont été effectuées pendant 24 h.

Les sections ci-après regroupent les protocoles de synthèses, les caractérisations physico-chimiques des polymères réalisés seront discutés par la suite en chapitre III p. 108 et IV p. 168.

II.1.1.1. Protocole de synthèse de la polyaniline ($T > 273\text{K}$)

Pour des températures supérieures à 273 K, les polymérisations de l'aniline ont été effectuées selon le protocole de STEJSKAL [160]. Le persulfate d'ammonium est utilisé comme oxydant avec un rapport molaire $r = n_{ox}/n_{aniline} = 1.25$. L'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est employé comme milieu réactionnel. La température du milieu est contrôlée par un bain thermostaté. Le mode opératoire type choisi pour réaliser les différents échantillons est le suivant : 15 mL d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont maintenus à la température souhaitée (293, 284 ou 280 K) dans un bain thermostaté. 1 mL d'aniline (1 eq, $11 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) est ajouté progressivement gouttes à gouttes, sous agitation pour obtenir un mélange homogène. Ensuite 3 g de persulfate d'ammonium (1.25 eq, $13 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) sont dissous dans un bécher contenant 15 mL d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et placé dans un second bain thermostaté. Lorsque les températures des solutions d'aniline et de persulfate d'ammonium sont similaires, la seconde solution est ajoutée gouttes à gouttes à celle d'aniline. La solution incolore d'aniline passe du bleu au vert foncé au bout de quelques minutes. La polymérisation est alors laissée 24h à la même température (293, 284, ou 280 K) sous agitation magnétique. Le milieu réactionnel est ensuite filtré, rincé avec 15 mL l'eau distillée. La poudre obtenue est séchée sous vide à poids constant.

Afin de dédoper le polymère, une partie de la poudre est prélevée puis dispersée dans une solution d'ammoniac à 5% en volume. La dispersion est laissée sous agitation pendant 4h, et filtrée. Le polymère est ensuite lavé à l'eau distillée, jusqu'à obtenir un pH du filtrat neutre, et séché à poids constant sous vide secondaire à température ambiante.

II.1.1.2. Protocole de synthèse de la polyaniline (T=223K)

Utilisation du LiCl comme additif

Pour réaliser la polymérisation de l'aniline à une température de 223 K, le protocole utilisé est celui de Adams [159]. En dessous de 263 K, le milieu réactionnel devient solide, on utilise alors un additif possédant un eutectique avec l'eau. Les plus communs étant des sels de chlorure (voir tableau II.1.1).

sels	concentration massique dans l'eau (%)	eutectique (K)
NaCl	23	252
KCl	20	262
CaCl ₂	32	223
LiCl	25	200

Tableau II.1.1. – Exemples de sels avec leur concentration massique et température à l'eutectique dans l'eau ([162, 163])

L'additif choisi est le chlorure de lithium (LiCl), car il permet d'atteindre une température de 223 K, sans pour autant être à la limite de la température eutectique. En effet, à une concentration de $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le chlorure de lithium possède un eutectique avec l'eau permettant ainsi d'abaisser la température de solidification à 200 K [163].

Le protocole de synthèse est le suivant : On mélange 1.5 mL d'aniline (1eq, $17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) avec 50 mL de HCl à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 17.0 g (0.40 mol) de chlorure de lithium sous agitation à 223 K dans un bain d'éthanol pur refroidi par un cryoplongeur Huber TC100E-F (voir figure II.1.1). Le cryoplongeur étant muni d'un thermomètre, il permet la régulation précise de la température du milieu de synthèse à $223 \pm 2 \text{ K}$.

Une seconde solution contenant 10 g (0.24 mol) de chlorure de lithium et 4.8 g (1.25 eq, $21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) de persulfate d'ammonium est préparée dans 30 mL de HCl à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lorsque les deux solutions sont stabilisées à une température de 223 K, la solution de persulfate d'ammonium est ajoutée gouttes à gouttes à celle d'aniline. La réaction est maintenue à 223 K pendant 48 heures sous agitation. Après 48 heures, la solution est versée dans 500 mL d'eau distillée sous agitation pendant 20 minutes, afin d'enlever toutes traces de LiCl. La solution est filtrée et le précipité est séché à poids constant.



FIGURE II.1.1. – Image du cryoplongeur HUBER TC100E-F

Afin de dédoper la PANI, une partie du polymère est dispersée dans une solution d'ammoniac à 5% en volume. La dispersion est placée sous agitation pendant 4h, et filtrée. Par la suite, le polymère est rincé à l'eau distillée, jusqu'à obtenir un pH du filtrat neutre, puis séché à poids constant sous vide secondaire à température ambiante.

Utilisation d'un liquide ionique aprotique comme additif

Comme nous l'avons évoqué précédemment, certains liquides ioniques ont été étudiés et utilisés dans la synthèse de PANI. Cependant, le principal but de l'utilisation de ces liquides ioniques est la nano-structuration de la PANI. Par exemple, des liquides ioniques à base d'ammonium ou de pyridinium ont été utilisés pour obtenir un polymère avec des microstructures sphériques, en flocons ou en fibrilles [164–166].

En particulier, un de ces liquides ioniques, à savoir le 1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylsulfate (EMIM EtSO₄), présente une transition vitreuse à 190 K lorsqu'il est pure [167]. Lorsqu'il est mélangé avec l'eau (jusqu'à une fraction volumique de 60% en EMIM EtSO₄) sa température de transition est abaissée à 170 K. En dessous de 60 % en volume, le système est alors constitué d'un mélange de glace et de liquide ionique [168].

De plus, comme l'ont montré RODIGUES *et al.*, ce liquide ionique présente une interaction particulière avec la polyaniline. La structure quinoïdique de la PANI peut interagir avec le cation imidazolium et conduire à un changement conformationnel des chaînes du polymère [169]. Nous avons tenté d'utiliser ces deux propriétés particulières afin d'obtenir la polymérisation de l'aniline jusqu'à 223 K dans un milieu HCl/EMIM EtSO₄.

Dans le cas présent, l'utilisation de ce liquide ionique n'a pas pour finalité de contrôler la nano-structure du polymère mais il est utilisé pour abaisser la température de solidification du milieu. 1 mL d'aniline a été dissous dans L'EMIM EtSO₄ (20 mL) et 10 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol · L⁻¹. Le mélange est ensuite maintenu à 223 K dans un bain d'éthanol absolu grâce à un cryoplongeur HUBER TC100E-F.

Une seconde solution est réalisée en mélangeant 3 g de persulfate d'ammonium, 10 mL de HCl à 1 mol · L⁻¹ et 20 mL de EMSI EtSO₄. Lorsque les deux solutions sont à 223 K, la solution de persulfate d'ammonium est ajoutée goutte à goutte dans à celle d'aniline. La réaction est maintenue à 223 K pendant 48 heures sous agitation mécanique. Après 48 heures, la solution est versée dans 250 mL d'eau distillée sous agitation pendant 20 minutes. La solution est filtrée et le précipité est séché à poids constant.

II.1.2. Dopage de la polyaniline à l'acide camphresulfonique

La polyaniline est rendu conductrice par son dopage avec un acide [154]. Une grande gamme d'acide peut être employée pour doper le polymère (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄,...). L'utilisation de ces différents acides permet ainsi l'obtention d'un polymère possédant une conductivité électrique à température ambiante de l'ordre de 10 S · cm⁻¹ [170]. En outre, l'utilisation d'acide organique, notamment de dérivés sulfoniques, améliore la solubilité du polymère [171]. Cependant, les propriétés du polymère sont dépendantes du solvant utilisé [139]. Par exemple, dans le cas de la polyaniline dopée par l'acide camphresulfonique (CSA, C₁₀H₁₆O₄S), le film réalisé à partir d'une solution de chloroforme possède une conductivité de 0.1 S · cm⁻¹ contre 100-300 S · cm⁻¹ lorsque le *meta*-crésol est utilisé [170,172]. Parmi ces couples acide/solvant, le CSA/*meta*-crésol montre des conductivités élevées (1000 S · cm⁻¹ à 300K) et pouvant montrer également des comportements métalliques jusqu'à 5K [72].

Plusieurs échantillons ont donc été réalisés avec des taux de dopages de $\delta = 30, 40, 50, 60, 70$ et 90% , afin d'étudier l'influence du taux de dopage sur les propriétés de transport de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique. Le protocole de redopage de la polyaniline a été réalisé en suivant celui de HOLLAND [173]. La polyaniline, préalablement synthétisée à 223K et dédopée dans une solution d'ammoniaque à 5% en volume, est broyée finement avec une certaine quantité d'acide camphresulfonique (voir tableau II.1.2), dont la masse à été calculée afin d'obtenir le taux de dopage souhaité.

δ (%)	m_{pani} dédopée (mg)	n_{mono} (10^{-3} mol)	m_{CSA} (mg)	n_{CSA} (10^{-3} mol)
30	262	2.89	224	0.96
40	235	2.59	240	1.03
50	224	2.47	280	1.21
60	220	2.43	336	1.45
70	219	2.42	392	1.69
90	222	2.45	511	2.20

Tableau II.1.2. – Tableau réactionnel du dopage de la polyaniline par l'acide camphresulfonique

Le taux de dopage (δ) correspond au rapport entre la quantité d'acide (n_{CSA}) et la quantité de monomère, correspondant à un cycle (n_{mono}), $\delta = \frac{n_{CSA}}{n_{mono}}$. La quantité de monomère est calculée en fonction de la masse de polyaniline dédopée (m_{pani}), en prenant une masse molaire $M_W^{mono} = 90.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($n_{mono} = \frac{m_{pani}}{M_W^{mono}}$). La masse d'acide m_{CSA} est ainsi calculée en fonction de m_{pani} et δ , en prenant $M_W^{CSA} = 232.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$m_{CSA} = M_W^{CSA} \frac{m_{pani}}{M_W^{mono}} \delta$$

La poudre est dissoute dans 25 mL de *meta*-crésol afin d'obtenir une solution à environ 2% en masse [172]. La solution est homogénéisée dans un bain à ultra-son pendant 10 min et laissée 24h sous agitation. Le solvant est par la suite distillé sous vide primaire à 333K .

Nous avons présenté les protocoles utilisés afin de réaliser les différents échantillons de polyaniline étudiés. Par la suite ces échantillons ont été caractérisés avec diverses techniques qui seront détaillées dans le chapitre suivant.

II.2. Caractérisations physico-chimiques de la polyaniline

II.2.1. Caractérisations par chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique est une méthode permettant de caractériser la masse moléculaire et la polydispersité d'un polymère. La technique consiste à faire passer une phase mobile constituée d'un éluant et de la molécule, à travers une colonne, constituée d'un gel polymère. Plus les chaînes du polymère seront massives, plus elles vont éluer rapidement à travers le gel. Le temps d'éluion est ensuite mesuré grâce à un capteur en sortie de colonne (Voir Figure II.2.1).

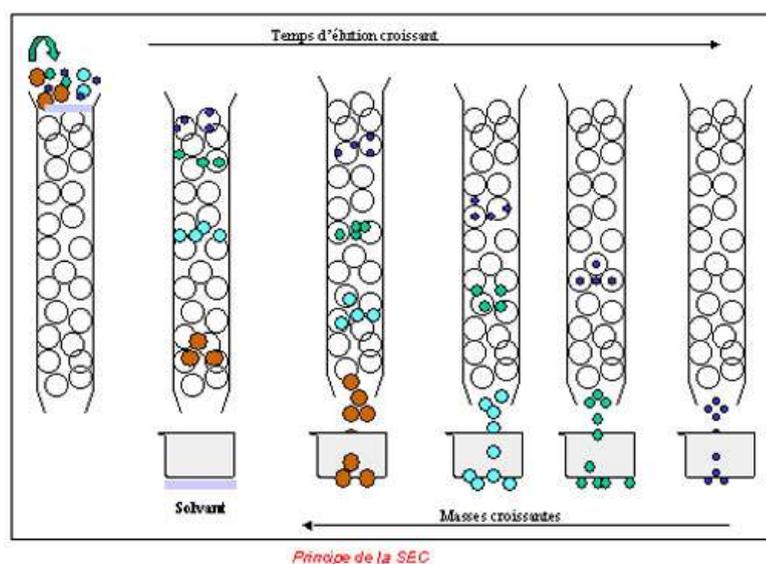


FIGURE II.2.1. – Schéma du principe de la chromatographie à exclusion stérique [174]

Les mesures par chromatographie d'exclusion stérique ont été effectuées à l'entreprise Rescoll. Les masses moléculaires des échantillons ont été déterminées par chromatographie d'exclusion de taille en utilisant un chromatographe Agilent infini GPC 1260, une double

détection RI-UV et 4 colonnes polymère gel Laboratories PL étalonnées avec du polystyrène. Les échantillons de polyaniline dédopés ont été dissous dans du THF et filtrés à travers un film PTFE de 0.22 μm de porosité et caractérisés en utilisant un débit de $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

II.2.2. Caractérisations par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie par infrarouge à transformée de Fourier permet de caractériser la composition d'une molécule. Celle-ci s'effectue en mesurant son absorption (ou la transmission) en fonction de la fréquence de l'onde lumineuse le traversant. Chaque pic d'absorption est caractéristique de l'excitation de vibration d'une liaison chimique et permet d'identifier les liaisons constituant la molécule.

Les spectres infrarouge ont été réalisés sur poudre grâce à un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Spectrum One entre 600 et 3500cm^{-1} avec une résolution de 2cm^{-1} et muni d'un dispositif ATR.

II.2.3. Caractérisations par Spectroscopie Ultraviolet-Visible

L'étude spectrométrique ultraviolet-visible caractérise de manière qualitative les transitions électroniques d'une molécule. On mesure l'absorbance d'une molécule en solution en fonction de la longueur d'onde ? du rayonnement auquel il est soumis. Le spectre ainsi obtenu est constitué de bandes dont le maximum à une longueur d'onde est caractéristique à une transition électronique entre des niveaux d'énergies différentes.

Les spectres UV-visibles ont été effectués sur des échantillons de polyaniline dédopés en solution dans la N-méthyl pyrrolidinone. La solution est ensuite filtrée à travers un film de PTFE de $0.2\mu\text{m}$ de porosité, afin d'enlever toute trace de polymère insoluble. Les spectres sont par la suite enregistrés grâce à un spectromètre Jacso V-670 entre 200 et 800 nm à une résolution de 1nm .

II.2.4. Caractérisations par microscopie électronique à balayage

La microscopie à balayage électronique est basée sur l'émission d'un faisceau d'électrons primaires produits par une cathode et l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Lorsqu'un électron arrive sur un atome il peut l'ioniser en éjectant un électron de surface ou bien être rétrodiffusé. Il est possible de mesurer le signal issu des électrons secondaires ou bien celui issue des électrons rétrodiffusés. En balayant l'échantillon et en mesurant le signal des électrons, on peut reconstruire une image de sa surface.

La morphologie des différents échantillons dopés a été analysée par microscopie électronique à balayage électronique Zeiss Ultra Plus. Les polymères ont été au préalable métallisés par pulvérisation cathodique avec du platine. La distance entre les détecteurs et l'échantillon a été réglée à 2,00 mm et la tension d'accélération à 2,00 kV.

II.2.5. Caractérisations par DRX

L'étude par diffraction aux rayons X des polymères conducteurs donne un renseignement sur leurs caractéristiques structurales ainsi que sur leur degré de cristallinité. Comme les rayons X utilisés ont une longueur d'onde semblable aux distances séparant les atomes, cela mène alors à un phénomène de diffraction (voir figure II.2.2). Les conditions de diffraction sont données par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$$

(λ : longueur d'onde du rayon X incident, θ : l'angle d'incidence du rayon, d_{hkl} : distance inter réticulaire)

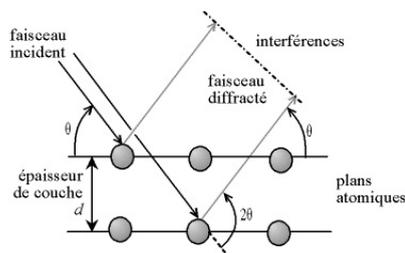


FIGURE II.2.2. – Schéma du principe de la DRX

Les polymères, sous forme de pastilles, ont été caractérisés par diffractions des rayons X en utilisant un diffractomètre Bruker D8. Les mesures ont été effectuées en utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), un pas de $\Delta\theta = 0.02^{\circ}$ entre $2\theta = 5-45^{\circ}$.

II.3. Principe de mesure des propriétés physiques

Les mesures des propriétés physiques des échantillons ont été effectuées à l'aide d'un PPMS développé par Quantum Design (figure II.3.1). Ce système permet de mesurer les propriétés thermiques d'un matériau sur une large gamme de température comprise entre 2 et 400 K.

Il est composé d'un cryostat, permettant de réguler la température de la chambre de l'échantillon, et d'un système de mesure automatique. La chambre de l'échantillon est maintenue sous vide secondaire (~ 0.1 mPa) permettant de réduire la correction thermique. Le système de contrôle de température permet un balayage thermique à une vitesse prédéfinie simultanément aux mesures.



FIGURE II.3.1. – Image du PPMS

II.3.1. Réalisation des échantillons pour les mesures de transport

En vue de mesurer les propriétés de transport grâce au PPMS sur les échantillons réalisés, ces derniers doivent avoir une géométrie particulière en forme de parallélépipède d'environ $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$. La méthode utilisée pour la mise forme des échantillons est donc la suivante : environ 400 mg de poudre de polyaniline est pressés sous une presse hydraulique uni-axiale à la pression voulue, on obtient alors une pastille cylindrique de 13 mm de diamètre. Celle-ci est ensuite découpée soigneusement, afin de ne pas la casser, en barreau de $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$.

Afin de réaliser les contacts pour les mesures, il est nécessaire de déposer une couche d'or sur l'échantillon, aux endroits où les contacts seront réalisés, pour minimiser les résistances de contacts. Pour ce faire, les échantillons sont masqués grâce à un film polyester/or/argent de $12 \mu\text{m}$ d'épaisseur, puis le dépôt d'or est effectué par pulvérisation cathodique. L'épaisseur de la couche d'or déposée est d'environ $0.1 \mu\text{m}$. Les contacts sont réalisés avec des fils de cuivre, en les collant sur les parties métallisées des échantillons au moyen d'une colle époxy/argent, puis mis sous étuve à 333K pendant 24 heures.

II.3.2. Mesures des propriétés de transports

Les mesures des propriétés de transports des différents échantillons ont été réalisé selon la méthode en quatre points. Pour ce faire après leur mise en forme et la mesures de leurs mensurations, quatre connecteurs en cuivre sont collés sur les parties dorées des échantillons. Ceux-ci seront utilisés pour les différents capteurs. Cette technique permet de négliger les résistances (thermiques et électriques) de contacts et les résistances des connecteurs en cuivre.

Les connexions utilisées pour réaliser les mesures sont présentées en figure II.3.2. Pour les mesures du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique, le connecteur inférieur est relié à une masse thermique. Un courant (I_{heat}) est appliqué pendant une brève période à une résistance (r) se trouvant sur le connecteur supérieur.

Cette résistance va générer de la chaleur par effet JOULE, les températures (T_h et T_c) et potentiels (V_+ et V_-) sont ensuite mesurés sur les connecteurs centraux. Les paramètres

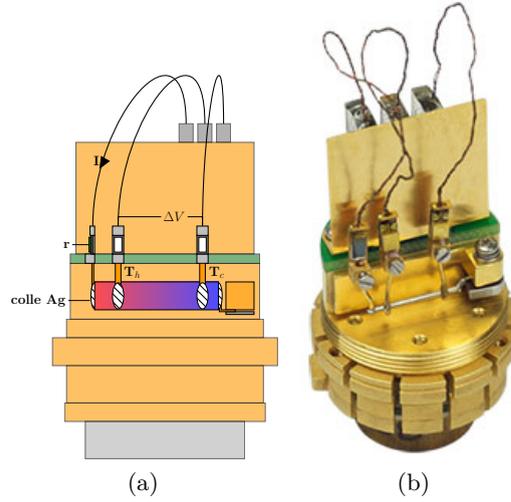


FIGURE II.3.2. – Représentation schématique d'un échantillon monté sur le porte échantillon et image du porte échantillon

$\Delta V = V_+ - V_-$ et $\Delta T = T_h - T_c$ mesurés en fonction du temps pendant l'impulsion de chaleur, sont évalués par un modèle empirique à deux constantes de temps (τ_1 et τ_2) et un paramètre (ΔV_∞ ou ΔT_∞) [175].

Les courants de chauffes sont compris entre 3 et 0.7 mA. Les paramètres ΔV_∞ et ΔT_∞ sont ensuite utilisés pour calculer les valeurs de conductance thermique et du coefficient SEEBECK.

La conductance thermique K est déduite grâce au flux de chaleur dépendant de la résistance de chauffe $I_{heat}^2 r$, lequel est corrigé par deux termes dus à la conduction thermique des connecteurs K_{Cu} et à la dissipation thermique P_{rad} :

$$K = \frac{I_{heat}^2 r - P_{rad}}{\Delta T_\infty} - K_{Cu} \quad (\text{II.3.1})$$

Le coefficient SEEBECK est également corrigé de $1 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, correspondant aux coefficients SEEBECK des connecteurs :

$$\alpha = \frac{\Delta V_\infty}{\Delta T_\infty} \quad (\text{II.3.2})$$

La résistivité de l'échantillon est mesurée en appliquant un courant basse fréquence de 17 Hz, compris entre quelques mA et $10 \mu\text{A}$ entre les connecteurs supérieurs et inférieurs.

Les mesures de ces trois coefficients sont effectuées de manière continue à la rampe en température. Comme les échantillons possèdent des faibles conductivités thermiques et afin

d'éviter des problèmes de thermalisation qui fausseraient les mesures, la vitesse de balayage en température est faible et fixée à $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

II.3.3. Mesures de la susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilités magnétiques ont été réalisées par champ alternatif. Celles-ci sont effectuées en appliquant un champ magnétique alternatif à une fréquence ω de 1 kHz, de 800 A/m (10G). Le changement dans le flux magnétique induit un moment magnétique dans l'échantillon. Ce moment est mesuré grâce à une bobine de détection et la susceptibilité magnétique est calculée par la relation :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (\text{II.3.3})$$

Les mesures de susceptibilités sont effectuées en fonction de la température entre 300 et 2 K.

II.3.4. Mesures de la chaleur spécifique

Les mesures des chaleurs spécifiques ont été réalisées selon la méthode de relaxation thermique, selon laquelle on mesure la variation thermique de l'échantillon après un échelon de chauffage [176].

La chaleur spécifique à pression constante C_p d'un échantillon est définie comme étant le rapport entre la variation de chaleur appliquée dQ et la variation de température dT de l'échantillon lorsque celle-ci est petite :

$$C_p = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (\text{II.3.4})$$

L'échantillon dont on veut connaître la capacité calorifique est maintenu sur une plateforme à l'aide d'une graisse spécifique. La plateforme est constituée de saphir sur lequel se trouve un capteur thermique et un film fin servant au chauffage. La graisse utilisée sert à optimiser le contact thermique entre la plate-forme et l'échantillon afin que ceux-ci soient à la même température. La plate-forme est reliée thermiquement à un réservoir maintenu à la

température T_0 au moyen de fils de conductance thermique K_f .

En appliquant une puissance de chauffe P , la plate-forme et l'échantillon vont monter à la température $T_0 + \Delta T$, $\Delta T = P/K_f$. Lorsque l'on arrête de chauffer, la température de l'échantillon T_{ech} va relaxer vers la température du réservoir T_0 :

$$T_{ech} = T_0 + \frac{P}{K_f} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{II.3.5})$$

avec $\tau = (C_p^{ech} + C_a)/K_f$ la constante de temps, C_p^{ech} , la capacité calorifique de l'échantillon, C_a , la capacité calorifique du système de mesure et K_f la conductance thermique des fils de la plate-forme.

La variation en température ΔT doit être suffisamment petite pour que l'on puisse ignorer la dépendance en température de C_p^{ech} , C_a et K_f . Lors des mesures, on utilise des variations tel que $\Delta T/T_{ech} = 1\%$. La mesure du système sans échantillons permet de connaître sa capacité calorifique C_a . La mesure du temps de relaxation τ du système, avec l'échantillon, permet donc d'avoir accès à la capacité totale $C_p^{ech+a} = C_p^{ech} + C_a$, en connaissant K_f .

La capacité calorifique de l'échantillon C_p^{ech} , peut être lors déduite en soustrayant la capacité calorifique du système C_a , préalablement mesurée, à la capacité totale C_p^{ech+a} .

Troisième partie

Études des propriétés électroniques de la polyaniline dopé à l'acide chlorhydrique

Nous avons abordé, lors d'une première partie, les phénomènes thermoélectriques et les différents paramètres influençant les performances thermoélectriques des matériaux inorganiques ainsi que les différentes voies de recherches envisagées aujourd'hui pour les optimisées. Nous nous sommes ensuite intéressés à présenter les polymères conducteurs, une classe de matériaux intéressants d'un point de vue thermoélectrique, leurs propriétés et leurs performances thermoélectriques.

Ainsi, la deuxième partie de ce manuscrit était consacrée au protocole expérimentale utilisé, en présentant les différentes voies de synthèses du polymère étudié, la polyaniline dopée, les différentes caractérisations physico-chimique de ce polymère et en expliquant les principes et les conditions des mesures physiques.

Cette troisième partie est donc consacrée au propriétés de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique. Dans un premier temps sera développé l'influence des propriétés de transport de ce polymère vis-à-vis de deux paramètres étudiés, la température de polymérisation du polymère et sa pression de pastillage. Puis dans un second temps nous aborderons les propriétés magnéto-calorifiques de la polyaniline synthétisée à très basse température (223 K).

III.1. Propriétés physico-chimiques

III.1.1. Caractérisations spectroscopiques

III.1.1.1. Caractérisations par spectroscopie IR

Dans le but de vérifier la composition des échantillons synthétisés et regarder l'influence de la température du milieu de synthèse sur la composition du polymère, la polyaniline sous forme de poudre a été caractérisée par spectroscopie infrarouge en transmission.

La figure III.1.1 rassemble les spectres infrarouges des échantillons de polyaniline, sous forme dédopée et dopée, synthétisée à différentes températures (293, 284, 280 et 223 K) comme mentionné précédemment. Les positions des principaux pics caractéristiques sont résumées dans le tableau III.1.1.

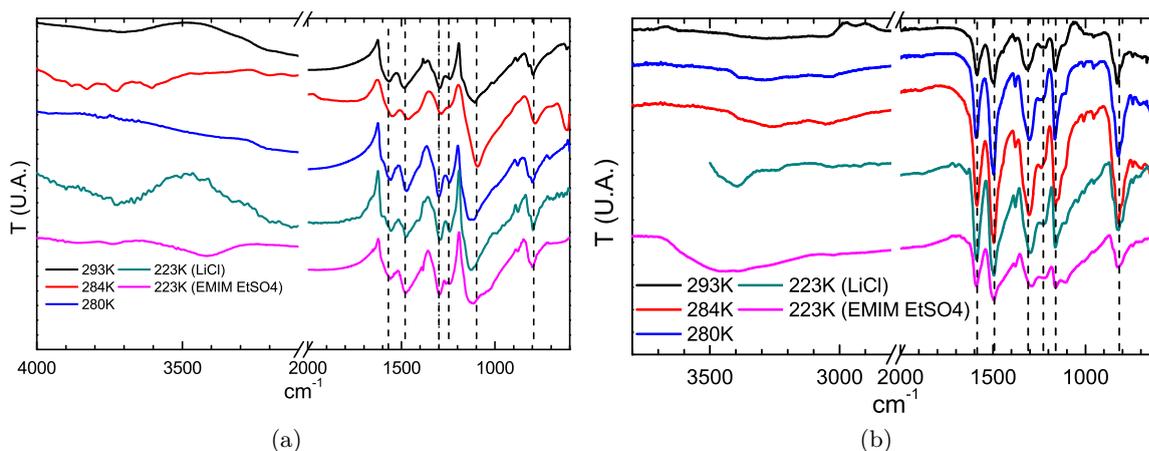


FIGURE III.1.1. – Spectres infrarouge de la polyaniline dopée HCl (a) et dédopée NH₃/H₂O (b) en fonction de la température de polymérisation

Les différents spectres de la polyaniline dédopée montrent principalement 6 pics caractéristiques dont les positions varient en fonction des températures de polymérisation comme le montre le tableau III.1.1. Les deux premiers pics centrés aux alentours de 1580 cm⁻¹ et

T_{polym} (K)	223	280	284	293	T_{polym} (K)	223	280	284	293
C=C(Q)	1544	1555	1544	1564	C=C(Q)	1580	1588	1596	1586
C=C(B)	1459	1471	1465	1484	C=C(B)	1488	1496	1497	1498
C-N	1288	1300	1290	1298	C-N	1300	1304	1310	1307
C-NH ⁺	1234	1240	1241	1238	C-NH	1243	1233	1232	1236
C=N	1100	1120	1096	1106	C=N	1146	1165	1166	1164
C-H	770	800	792	797	C-H	811	821	827	826

(a)

(b)

 Tableau III.1.1. – Bandes IR (en cm^{-1}) de la Pani dopée HCl (a) et dédopée NH_3/H_2O (b)

1500 cm^{-1} sont associés respectivement à la vibration de la liaison C=C quinoïdique (Q) et benzénique (B). Ces pics montrent une diminution de leur nombre d'onde respectif de 30 et 20 cm^{-1} lorsque le polymère est dopé et cela indépendamment de la température de polymérisation (voir tableaux III.1.1 (a) et (b), lignes 1 et 2) [177]. Les deuxième et troisième pics sont centrés à 1300 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} correspondent respectivement à l'étirement des liaisons C-N quinoïdique et C-N⁺ benzénique. Ce dernier est associé à la protonation du polymère [154, 177, 178]. La bande à 1150 cm^{-1} apparaissant sur les spectres du polymère dédopé est caractéristique de la vibration C=N. Cette bande est décalée de 40 à 60 cm^{-1} lorsque le polymère est dopé et est associé à la présence du radical cation [177, 179, 180]. Le dernier pic à 800 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C-H aromatique.

Concernant la polyaniline synthétisée à 223 K en milieu liquide ionique EMIM EtSO₄, les spectres du polymère dopé et dédopé ne montrent aucune bande caractéristique pouvant être assignée au liquide ionique. En effet, EMIM EtSO₄ possède un groupe sulfate dont les bandes IR caractéristiques devrait être situées à 920 et 1220 cm^{-1} , correspondant à la liaison S=O et 1060 cm^{-1} (liaison C-O) [181]. L'absence de ces bandes caractéristiques dans les spectres IR indique qu'il n'y a pas de trace de liquide ionique restée dans le polymère, ni à l'état dédopé ni à l'état dopé. Ce résultat indique également que le liquide ionique ne participe pas au dopage de la Pani (ce qui est cohérent avec un liquide ionique ne possédant pas de proton labile susceptible de protonner les sites imide de l'émeraude base).

Selon certaines études, le rapport d'intensité entre les pics à 1590 et 1500 cm^{-1} , $R = \frac{I_{1500}}{I_{1590}}$, dans les spectres du polymère dopé (voir figure III.1.1 (a)) peut également fournir des informations sur son degré d'oxydation [182, 183]. En effet, ces pics sont associés respecti-

vement aux vibrations des structures benzéniques et quinoïdiques du polymère. Ce rapport reflète la proportion de la structure quinoïdique par rapport à la structure benzénique. Selon ABDIRYIM et FURUKAWA, un rapport de $R = 1$ est associé à un polymère dopé de manière optimale avec le dopage à l'acide chlorhydrique [182,183]. L'évolution de ce rapport avec la température de polymérisation du polymère est représentée en figure III.1.2.

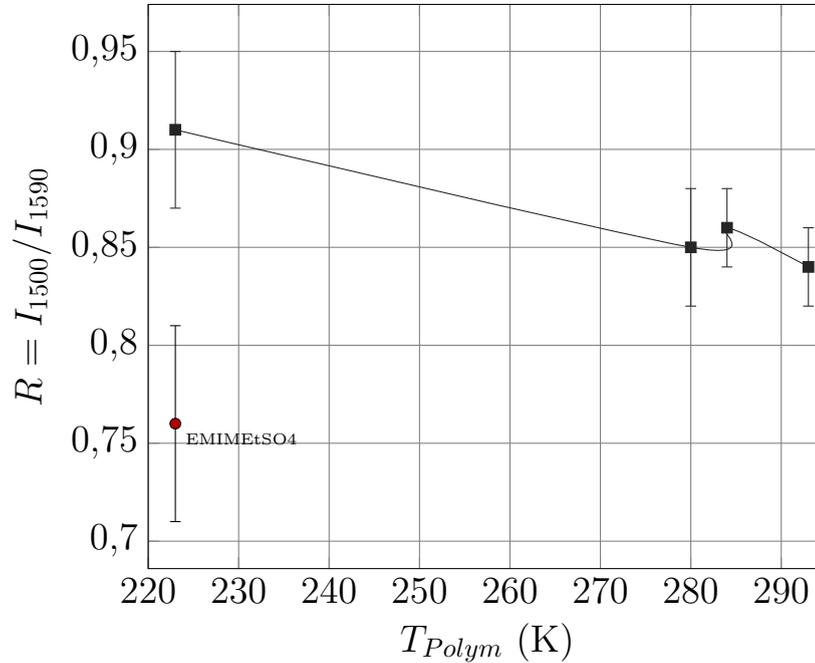


FIGURE III.1.2. – Rapport d'intensité entre les pics à 1500 et 1590 cm^{-1} en fonction de la température de polymérisation de la polyaniline dopée

Comme on peut le remarquer, pour des températures de polymérisations entre 280 et 293 K, le rapport $R = \frac{I_{1500}}{I_{1590}}$ est compris entre $0,84$ et $0,86$ indiquant que le polymère a un taux d'oxydation légèrement inférieur à sa valeur optimale. On peut également voir que l'abaissement de la température de polymérisation à 223 K, en présence de LiCl, permet d'augmenter cette valeur à $0,91$ se rapprochant de sa valeur idéale de 1 . Cependant à la même température de polymérisation (223 K) en présence de liquide ionique, ce rapport chute vers $0,76$, indiquant un état sous-oxydé du polymère démontrant que la polymérisation en milieu EMIM EtSO₄ ne permet pas de dopé aussi fortement la PANI qu'en milieu aqueux.

III.1.1.2. Caractérisations par spectroscopie UV-Visible

La figure III.1.3 représente les différents spectres UV-visible de la polyaniline dédopée en solution dans le N-méthylpyrrolidone (NMP), sous forme émeraaldine base et synthétisée à plusieurs températures (293, 284, 280 et 223 K).

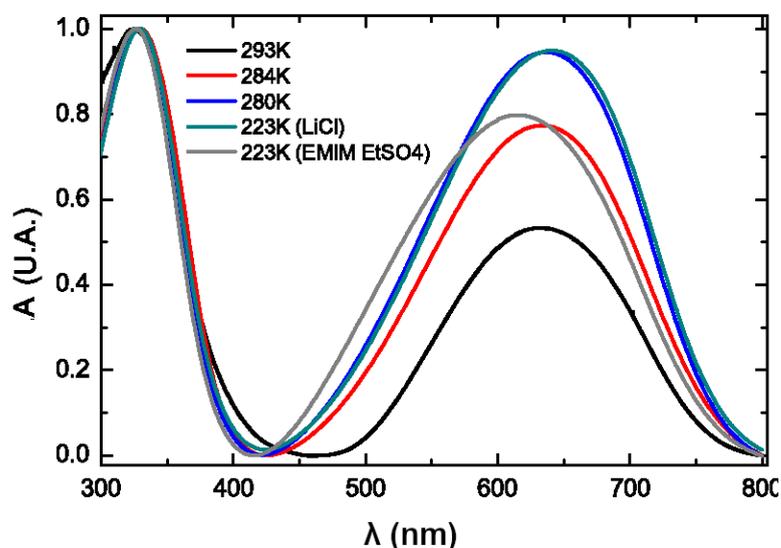


FIGURE III.1.3. – Spectres UV/Vis normalisés des échantillons de polyaniline dédopée en solution dans la NMP en fonction de la température de polymérisation.

Les spectres sont constitués de deux bandes d'absorption. La première centrée autour de 3.7 eV (320nm) est caractéristique de la transition électronique inter-bandes $\pi \rightarrow \pi^*$. Celle-ci est principalement fonction des interactions intra-chaines, elle est peu affectée en longueur d'onde par les propriétés structurales du polymère. La seconde bande centrée autour de 2 eV (640nm), est due aux transitions électroniques entre les formes benzéniques et quinoïdiques du polymère. Elle est donc relative au taux d'oxydation du polymère.

Le ratio d'intensité A_{320}/A_{640} entre les deux bandes est donc un moyen d'évaluer les taux d'oxydation du polymère [184–186]. Pour une polyaniline dédopée, idéale et semi-oxydée, appelée émeraaldine base (EB), nous nous attendons à ce que le rapport $A_{320}/A_{640} \approx 0.9$ [184]. Un rapport inférieur peut soit qualifier une polyaniline sous oxydée, dans l'état leucoéméralidine (LB) ou sur oxydée dans un états pernigraniline (PNB) (voir figure III.1.4). Le rapport en fonction de la température de polymérisation est donné en figure III.1.5.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III.1.5, le rapport en fonction T_{polym} est compris

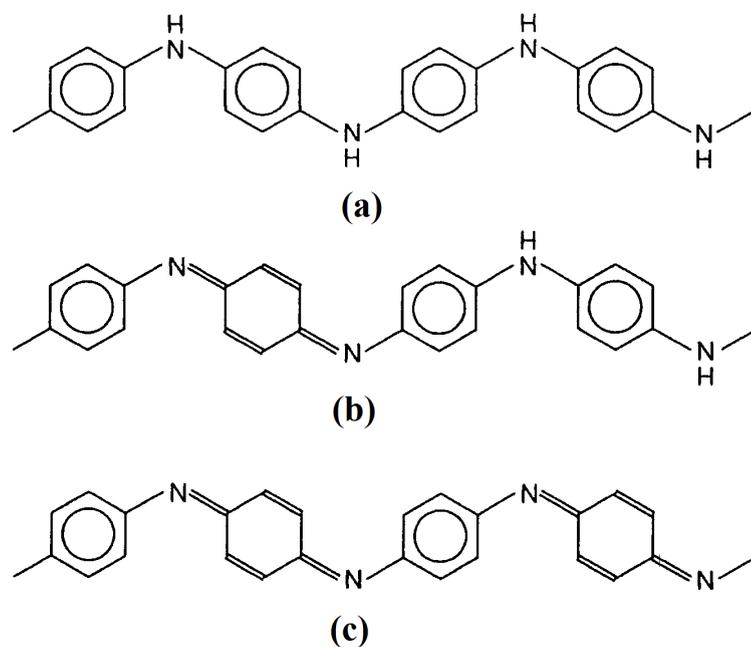


FIGURE III.1.4. – Différentes forme d'oxydations de la polyaniline, (a) pernigraniline base (PNB), (b) éméraldine base (EB), (c) leucoéméraldine base (LB)

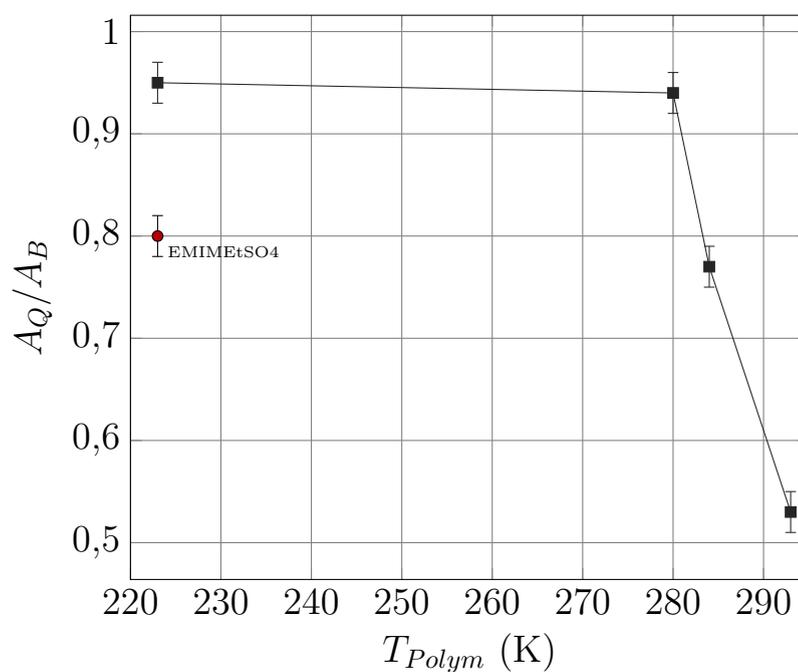


FIGURE III.1.5. – Rapport d'intensité des bandes UV (Q/B) en fonction de la température de polymérisation de la polyaniline

entre 0.5 et 0.95. Le rapport calculé à 293 K, suggère que le polymère est sous oxydé et à mesure que T_{polym} diminue le rapport augmente rapidement. Il atteint 0.95 lorsque T_{polym}

est égale à 223 K et que la synthèse est effectuée en milieu aqueux, soit légèrement inférieur à sa valeur optimale. Ceci indique qu'une diminution de la température de polymérisation permet d'obtenir un polymère avec moins de défauts et dont le dopage est de meilleure qualité. Cependant, en milieu liquide ionique et température $T_{polym} = 223$ K, ce ratio est inférieur (0.80), indiquant que le polymère posséderait plus de défauts que lorsqu'il est polymérisé en milieux aqueux à la même température. Ces analyses UV/Vis confirment les résultats trouvés précédemment par spectroscopie IR. Une température de polymérisation basse permet d'obtenir des polymères de meilleures qualités dont le dopage tend vers son optimum.

III.1.2. Caractérisations par chromatographie d'exclusion stérique

Par la suite, afin de caractériser la masse molaire et ainsi d'étudier l'influence de la température du milieu des analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont été effectuées sur les échantillons précédemment synthétisés dissous dans du tetrahydrofurane (THF) contenant du toluène (marqueur de débit) et en utilisant du THF comme éluant.

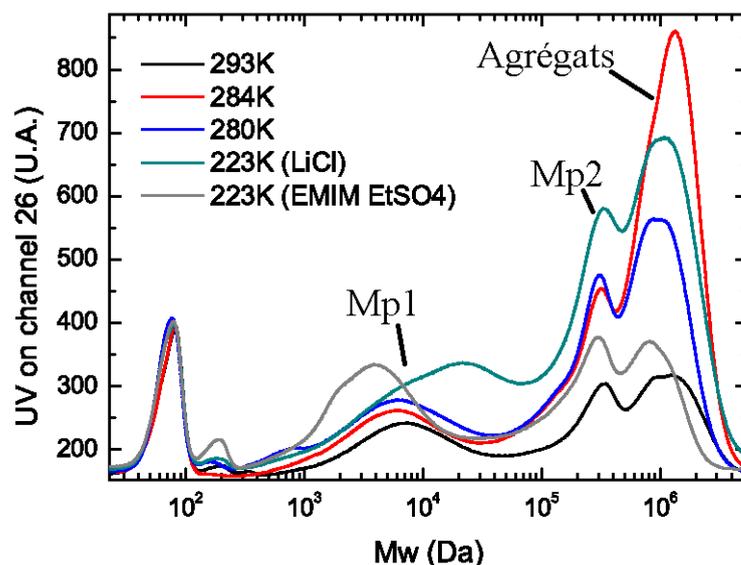


FIGURE III.1.6. – Chromatographe d'exclusion stérique de la polyaniline dédopée en fonction de sa température de polymérisation

La figure III.1.6 représente les chromatogrammes de la polyaniline, sous forme dédopée, synthétisée à plusieurs températures (293, 284, 280 et 223 K). Nous remarquons sur chacun

des chromatogrammes quatre pics distinctifs. Le premier pic centré autour de $M_w = 100$ Da et correspond à la masse moléculaire du toluène utilisé comme solvant ($M_w = 92$ Da). Les pics au-dessus de 10^6 Da correspondent aux agrégats de polymère insolubles [187]. Les polymères synthétisés sont donc constitués principalement de deux types de populations : une première population de masse importante aux alentours de $5 \cdot 10^5$ Da (M_{p2} sur la figure III.1.6) et une seconde plus petite à environ $10^3 - 10^4$ Da (M_{p1} sur la figure III.1.6). La température de polymérisation influence principalement les proportions entre ces deux types de chaînes. Les masses moléculaires mesurées et leur polymolécularité sont données dans le tableau III.1.2.

T_{polym} (K)	293	284	280	223 (LiCl)	223 (L.I.)
M_p^1 (Da)	663641	659728	638876	663618	617024
Pd^1	1.30	1.29	1.37	1.36	1.41
M_p^2 (Da)	7925	8166	7244	33323	4770
Pd^2	1.78	1.75	1.84	4.28	1.6

Tableau III.1.2. – Masses moléculaires (au pics) M_p de la polyaniline

Comme on le remarque, l'abaissement de la température de polymérisation affecte peu la fraction de masse moléculaire élevée à environs $5 \cdot 10^5$ Da et un indice de polymolécularité de 1.35, ce qui est cohérent avec le fait qu'il puisse s'agir d'aggrégation. On remarque cependant que l'abaissement de température de polymérisation permet d'augmenter la masse moléculaire des petites chaînes (environ 30kDA). Cependant, la distribution massique est beaucoup grande, passant de 1.8 à 4.3.

Ces résultats sont en accords avec la littérature qui montre que la polyaniline synthétisée chimiquement ou électrochimiquement présente généralement un chromatogramme avec une fonction de distribution bimodale. Le polymère est généralement constitué de deux types de chaînes, de faible et forte masse. Selon les conditions de synthèse, la masse moléculaire moyenne de la polyaniline est de l'ordre de $10^3 - 10^4$ Da et $10^5 - 10^6$ Da pour les fractions de masse faible et élevée [179, 188]. ADAMS *et al.* avaient déjà montrés qu'abaisser la température de polymérisation permettait d'augmenter la masse molaire du polymère. Celle-ci augmentait de 30 000 Da lorsque le polymère est synthétisé à température ambiante (291 K), à 120 000 Da pour 273 K et pouvait atteindre 170 000 Da à 238 K [159].

Bien que nos résultats ne permettent pas d'atteindre des masses molaires aussi élevées, ils montrent que cette tendance une légère augmentation de la masse moyenne lorsque la

polymérisation est réalisée à 223K dans LiCl.

Cependant, l'éluant utilisé (THF) pour cette caractérisation, n'est pas idéal et peut fausser l'analyse des masses estimées puisque seules les masses les plus faibles sont solubles dans le THF. Idéalement, il serait préférable d'utiliser le diméthylformamide (DMF) et d'ajouter du LiCl pour empêcher l'aggrégation des chaînes et ce qui permettrait de mieux estimer les masses molaires.

III.1.3. Caractérisations morphologiques par MEB

L'effet de la polymérisation à différentes températures (293, 284, 280 et 223 K) sur la morphologie de la PANI a été étudié par MEB. Les images de la morphologie des polymères synthétisés à 293, 284K, 280 et 223 K (LiCl) sont représentées aux grossissements de 20k et 50k sur la figure III.1.7.

Comme le montre ces images, la PANI présente une morphologie fibrillaire quelle que soit la température de polymérisation. On peut cependant noter plusieurs différences dès que la température de polymérisation diminue. En effet, à 293 K, la morphologie fibrillaire apparaît avec de courtes fibres (inférieures à 1 micromètre) ayant un diamètre moyen d'environ 150-250 nm. Nous pouvons aussi noter la présence de relief sur les fibres donnant un aspect spongieux irrégulier. Cette morphologie a déjà été décrite dans la littérature. Lorsque la température diminue, le diamètre des fibres de PANI diminue aussi pour atteindre un diamètre d'environ 10-50 nm à 280 K [189]. D'autre part, la longueur de ces fibres augmente avec l'abaissement de la température de polymérisation pour atteindre plusieurs microns à 223 K. La morphologie du polymère varie donc avec la diminution de la température de polymérisation et les fibres de PANI deviennent plus longues et plus fines lorsque la température du milieu réactionnel diminue.

III.1.4. Caractérisations par DRX

L'étude par diffraction des rayons X des polymères conducteurs permet d'accéder à leur structure cristallographique ainsi que leur degré de cristallinité. La synthèse de la polyaniline

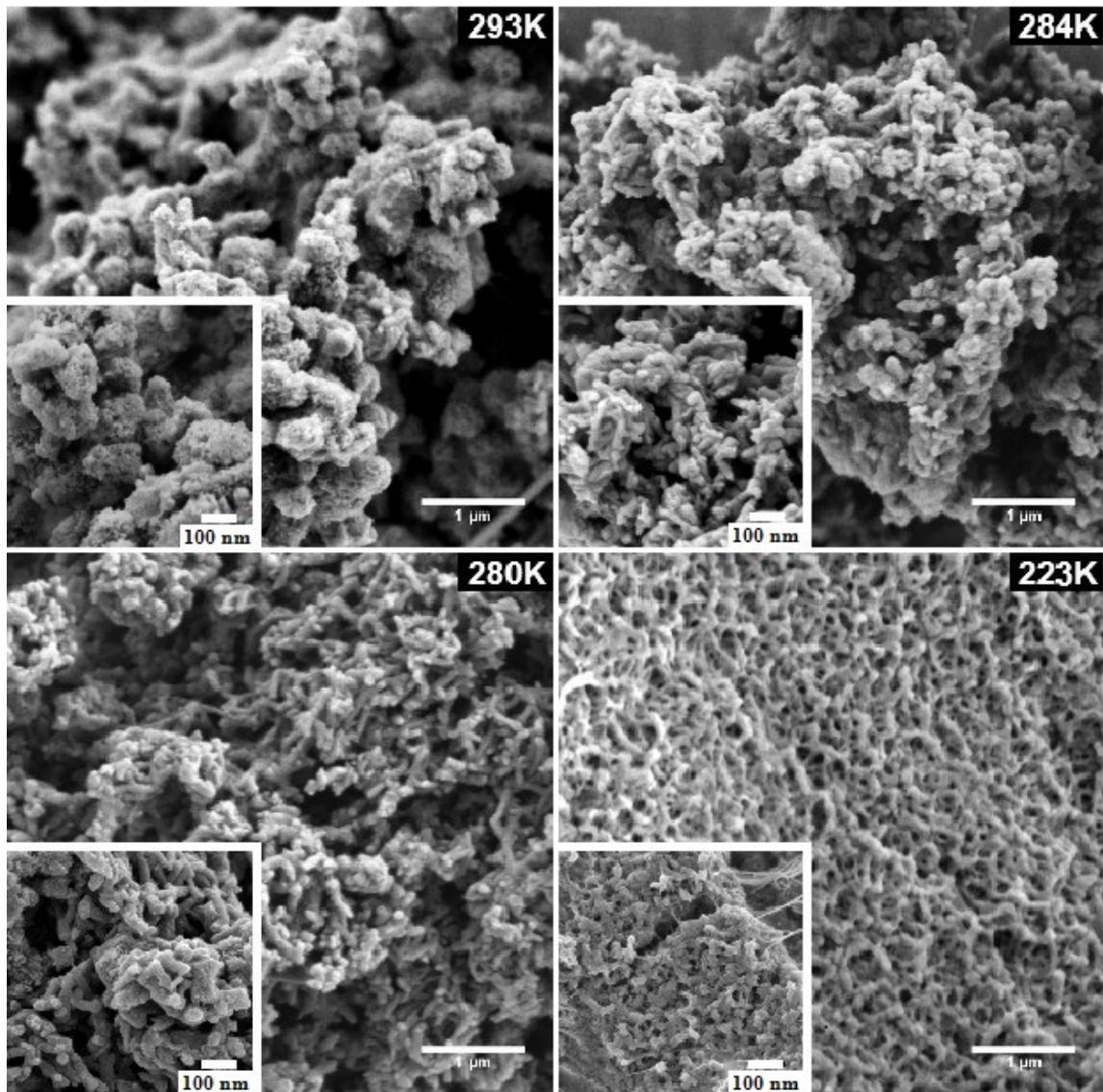


FIGURE III.1.7. – Images MEB de polyanilines synthétisées à différentes températures (293K, 284K, 280K et 223K (LiCl)) aux grossissements de 20k et 50k.

par voie oxydative conduit à sa forme dopée présentant un taux de cristallinité aux alentours de 50 % et une structure cristallographique pseudo-orthorhombique [190].

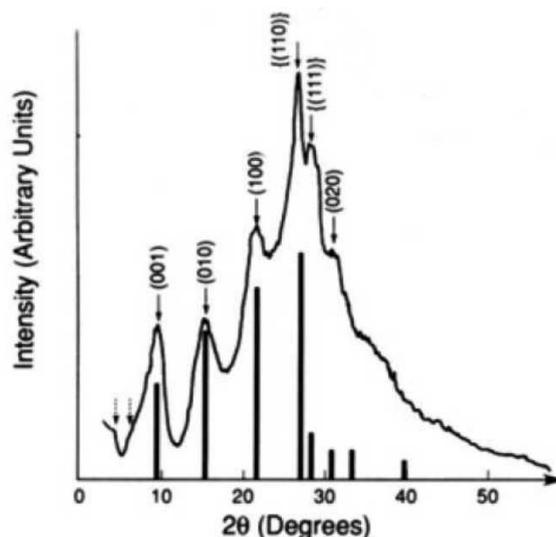


FIGURE III.1.8. – Diffractogramme X de la polyaniline (D'après [190])

Le profil du diffractogramme de la polyaniline présente généralement des pics centrés autour de $2\theta = 10, 15, 20$ et 25° [190–192] (figure III.1.8). La maille élémentaire pseudo-orthorhombique possède des paramètres de $c=9.6, b=5.9$ et $a=4.3 \text{ \AA}$. Le volume de la maille, correspondant à une unité de deux cycles, est de 245 \AA^3 par unités.

Nous allons discuter, dans le paragraphe suivant, l'influence de paramètre comme la mise en forme (pression de pastillage) ou la température de polymérisation sur la structure cristallographique de la polyaniline. La première étude cristallographique concerne l'influence de la pression de pastillage de la poudre afin de mettre ce polymère sous forme de barreau. Elle sera ensuite suivie de l'étude de l'influence de la température de polymérisation du polymère.

III.1.4.1. Influence de la pression de pastillage

La figure III.1.9 représente les diffractogrammes obtenus sur les pastilles de polyaniline dopée HCl et synthétisée à 284 K. Le polymère a été pastillé sous différentes pressions uniaxiales de 0.037, 0.370 et 1.109 GPa.

Les diffractogrammes présentés sur la figure III.1.9 présentent un large pic à $2\theta=25^\circ$, sur

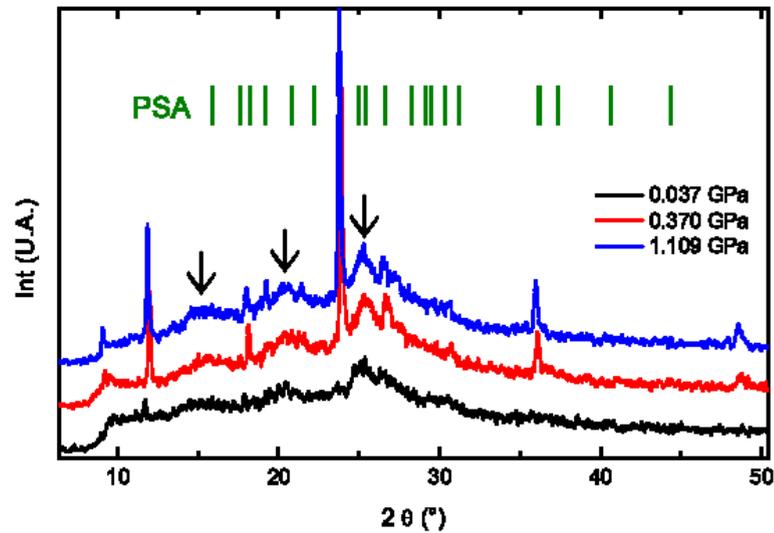


FIGURE III.1.9. – Diffractogrammes de la polyaniline synthétisée à 284 K en fonction de sa pression de pastillage (0.037, 0.37 et 1.109 GPa)

lequel des pics de diffractions sont observés, caractéristiques d'un matériau semi-cristallin constitué de régions cristallines dans un milieu amorphe. L'augmentation de la pression de pastillage induit de larges pics autour de $2\theta=10$, 15, 20 et 25° , lesquels peuvent être dus à la structure du polymère comme nous l'avons vu dans l'introduction de cette section [190–192].

Pression (GPa)	2θ ($^\circ$)						
0.037	9.50	11.68	15.06	20.46	-	25.34	-
0.370	9.20	12.00	14.98	20.40	23.90	25.26	36.10
1.109	9.08	11.86	14.80	20.34	24.00	25.28	35.98

Tableau III.1.3. – Évolution des pics de diffractions de la polyaniline synthétisée 284 K en fonction de sa pression de pastillage

Cependant, l'augmentation de la pression induit également des pics bien définis en $2\theta=12$, 18, 24 et 36° dont la position évolue avec la pression (voir tableau III.1.3). La polymérisation de l'aniline étant effectuée en présence de persulfate d'ammonium (PSA), utilisé comme oxydant, la présence de traces d'oxydant après synthèse, aurait pu expliquer ces pics centrés autour de $2\theta=12$, 18, 24 et 36° . Cependant, les principaux angles de diffraction du persulfate d'ammonium reportés dans la littérature sont de $2\theta=15.86$, 17.59, 18.23, 19.19, 20.83, 22.23, 25.00, 26.61, 28.27, 29.13, 30.30 et 36.2° . Afin de mieux visualiser, l'intégralité des pics de diffraction du persulfate d'ammonium a également été reportée sur la figure III.1.9 [193]. Comme on peut le constater, les pics observés sur les diffractogrammes de la polyaniline ne

correspondent pas à ceux du persulfate d'ammonium, et l'oxydant n'est donc pas à l'origine de ces pics.

En conséquence, l'origine de ces pics bien définis reste incertaine, bien qu'il ne soit pas exclu qu'ils soient dus à la présence d'impuretés ou à des artefacts de mesures. Des mesures complémentaires permettraient certainement d'avoir une idée plus assurée de ces pics de diffraction.

III.1.4.2. Influence de la température de polymérisation

La figure III.1.10 représente les diffractogrammes obtenus sur la polyaniline dopée et synthétisée à différentes températures 293, 284, 280 et 223 K. Le polymère a ensuite été pastillé sous une pression uni-axiale de 1.109 GPa.

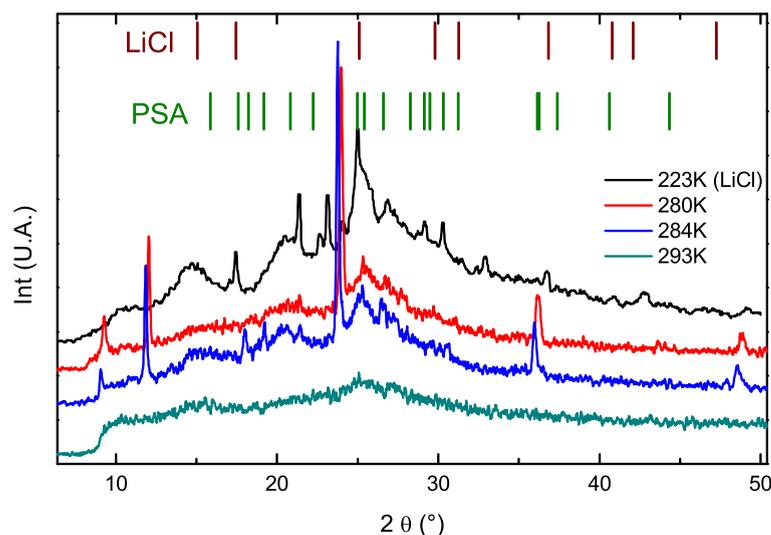


FIGURE III.1.10. – Diffractogrammes de la polyaniline pastillée à 1.109 GPa en fonction de sa température de polymérisation (293K, 284K, 280K et 223K (LiCl))

Les diffractogrammes présentent un profil similaire à ceux présentés précédemment avec un large pic centré à $2\theta=25^\circ$. Avec l'abaissement de la température de polymérisation, les diffractogrammes présentent une augmentation des pics larges centrés autour de $2\theta = 10, 15, 20$ et 25° , lesquels peuvent être dus à la structure du polymère comme discuté précédemment. Ceci peut être mis en relation avec la morphologie fibrillaire avec de courtes fibres observées à 293K, alors qu'à 223K, les fibres sont plus longues et mieux organisées (figure III.1.7 p. 117).

Température (K)	$2\theta(^{\circ})$							
293	-	-	15.38	-	-	-	25.10	-
284	9.08	11.86	14.80	20.34	-	23.78	25.28	35.98
280	9.28	12.04	14.80	20.66	-	24.00	25.30	36.18
223	10.32	-	14.74	20.92	23.14	23.94	26.75	-

Tableau III.1.4. – Évolution des pics de diffractions de la polyaniline pastillée à 1.109 GPa en fonction de sa température de polymérisation

Cependant, les diffractogrammes de la polyaniline synthétisée à 284 et 280 K présentent également des pics bien définis en $2\theta = 12, 24$ et 36° . De plus, le diffractogramme de la polyaniline synthétisée à 223 K en présence de chlorure de lithium, présente également des pics définis en $2\theta = 17.4, 21.4, 22.7, 23.2, 25.0, 29.0$ et 30.3° . Comme il est dit précédemment, le persulfate d'ammonium possède un diffractogramme dont les pics sont centrés en $2\theta = 15.86, 17.59, 18.23, 19.19, 20.83, 22.23, 25.00, 26.61, 28.27, 29.13, 30.30$ et 36.2° et celui du chlorure de lithium présente des pics en $2\theta = 15.0, 17.4, 25.1, 29.8, 31.3, 36.8, 36.8, 40.8, 42.1, 47.2$ et 51.1° . Leurs pics de diffractions respectifs sont représentés sur la figure III.1.10 [193, 194]. Comme on peut le voir, les pics observés sur les diffractogrammes de la polyaniline ne correspondent ni à ceux du persulfate d'ammonium ni à ceux du chlorure de lithium. Là encore, une analyse plus détaillée serait nécessaire afin de comprendre l'origine de ces pics.

III.1.5. Mesures des masses volumiques

Une première étude de la densité des échantillons a été réalisée en mesurant leurs masses volumiques. Les mesures de l'épaisseur (e), du diamètre (d) et de la masse des pastilles cylindriques (m) réalisées nous permettent ainsi de calculer leurs masses volumiques (ρ) :

$$\rho = \frac{4 m}{\pi d^2 e} \quad (\text{III.1.1})$$

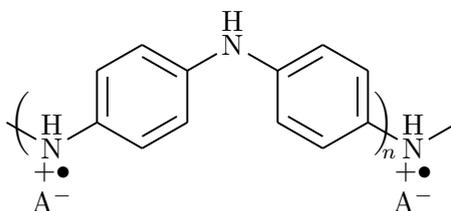


FIGURE III.1.11. – Unité élémentaire de la polyaniline dopée (A^{-} : anion dopant)

On peut donc en déduire une densité d'unité élémentaire (n) en considérant une masse moléculaire de $M_w=217.67 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'unité élémentaire associée à deux cycles (voir figure III.1.11) :

$$n = \rho \frac{N_a}{M_w} \quad N_a : \text{nombre d'AVOGADRO} \quad (\text{III.1.2})$$

III.1.5.1. Influence de la pression

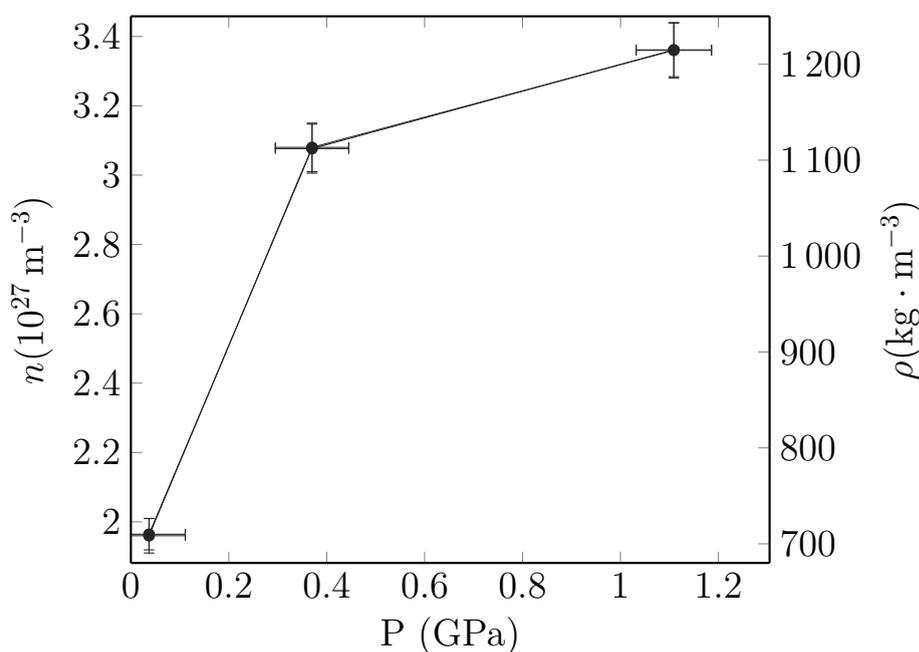


FIGURE III.1.12. – Évolution de la masse volumique ρ et de la densité d'unité élémentaire n de la PANI-HCl synthétisée à 284 K en fonction de la pression de pastillage (0.037, 0.370 et 1.109 GPa)

La figure III.1.12 représente l'évolution de la masse volumique ρ et de la densité d'unité élémentaire calculée de la PANI-HCl synthétisée à 284 K en fonction de la pression de pastillage (0.037, 0.370 et 1.109 GPa). L'évolution de la masse volumique montre une forte augmentation passant de 700 à 1200 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ lorsque la pression augmente de 0.0370 à 1.109 GPa.

Des mesures similaires, sur l'influence de la pression de pastillage ont été réalisées par VALENTOVA en comparant la masse volumique du polymère calculée par la méthode d'Archimède et celle calculée par les mesures de masses et volumes [195] (voir figure III.1.13).

Leur étude a pu mettre en évidence une pression de 0.2 GPa en dessous de laquelle la

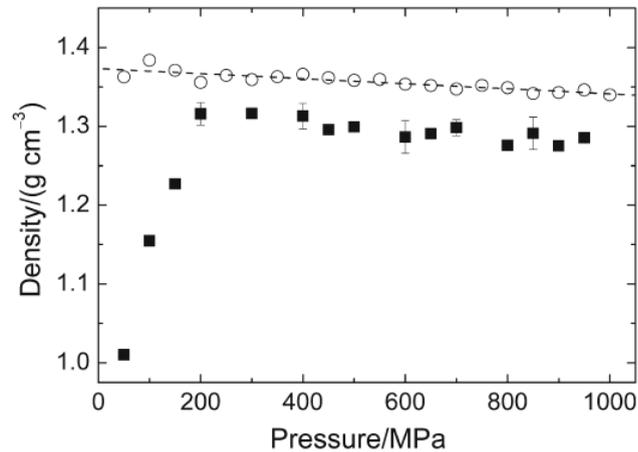


FIGURE III.1.13. – Évolution de la masse volumique observée selon deux méthodes par VALENTOVA (ronds : par la méthode d'ARCHIMÈDE, carrés : par les mesures de masses et volumes) (D'après [195])

différence observée entre les masses volumiques était induite par la porosité du polymère. L'écart entre les deux méthodes se réduit par la suite avec l'augmentation de la pression.

Comme on peut le constater les masses volumiques (estimées par mesure des masses et volumes) observées par VALENTOVA *et al.* sont proches (entre 1000 et 1300 kg · m⁻³) et montrent la même tendance que celles que nous observons avec nos échantillons. En effet, en dessous de 200 MPa (37 MPa dans notre cas), la masse volumique est de 700 kg · m⁻³, similaire aux valeurs de VALENTOVA *et al.*. Au dessus de 200 MPa (370 MPa et 1109 MPa dans notre cas), la masse volumique évolue peu et reste au delà de 1100 kg · m⁻³). En conséquence, la variation de la masse volumique de la polyaniline avec la pression de pastillage peut être, dans notre cas, aussi expliquée par la diminution de la porosité du polymère avec l'augmentation de la pression de pastillage.

III.1.5.2. Influence de la température de polymérisation

La figure III.1.14 représente l'évolution de la masse volumique ρ et de la densité d'unité élémentaire calculée n de la PANI-HCl synthétisée à plusieurs températures (293, 284, 280 et 223 K) et pastillée à la même pression (1.109 GPa). La masse volumique observe une forte augmentation passant de 1160 à 1370 kg · m⁻³ avec l'augmentation de la température de polymérisation. Connaissant cette variation, cela implique une augmentation de la densité

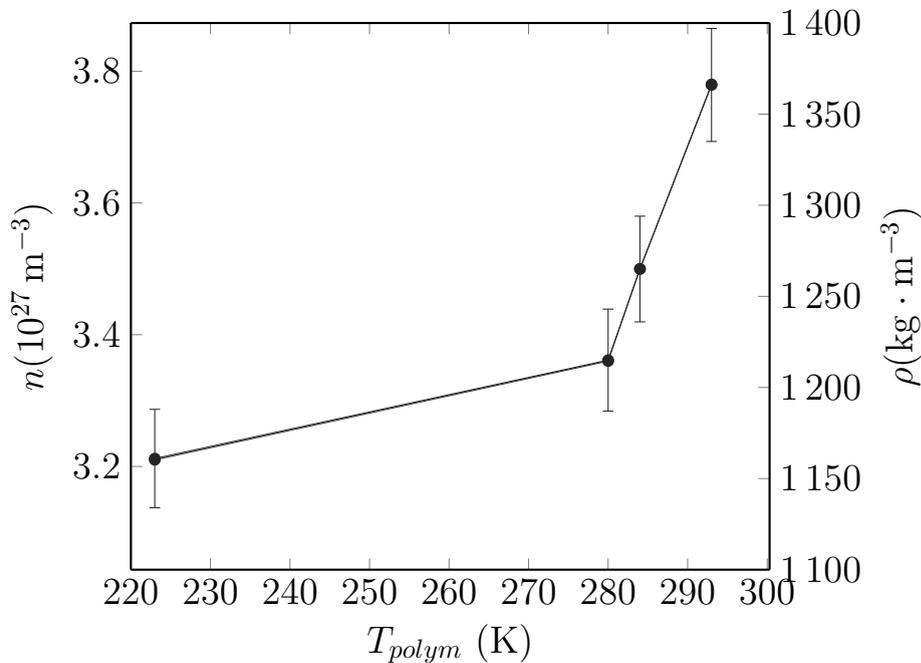


FIGURE III.1.14. – Évolution de la masse volumique ρ et de la densité élémentaire n de la PANI-HCl synthétisée à différentes températures et pastillée à une pression de 1.109 GPa

unitaire élémentaire par rapport à la température de polymérisation, de $3.2 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ à 223K jusqu'à $3.8 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ à 293K. Ceci suggère un effet intrinsèque de la température de polymérisation, à savoir que le volume moyen d'une unité élémentaire semble être plus faible à haute température de polymérisation.

III.1.6. Conclusion

Après avoir réalisé la synthèse de la polyaniline en faisant varier la température de polymérisation, nous avons caractérisé ces polymères par spectroscopie IR et UV-Vis, chromatographie d'exclusion stérique, microscopie à balayage et diffraction des RX.

Parmi les différents échantillons synthétisés, celui qui a été préparé dans en présence de liquide ionique s'est avéré moins intéressant. Il semblerait que, malgré l'intérêt de cette méthode permettant de conserver un mélange réactionnel en phase liquide à 223 K, les conditions notamment acide ne sont pas suffisamment optimisées pour synthétiser un polymère suffisamment dopé et bien défini. Nous nous sommes ainsi concentrés sur les échantillons synthétisés en milieu aqueux à 293, 284, 280 et 223 K (en présence de LiCl). Les études

montrent que l'abaissement de la température de polymérisation permet d'obtenir un polymère mieux défini, de plus grande masse molaire et ayant un caractère semi-cristallin plus prononcé.

Nous avons aussi étudié la mise en forme des polymères obtenus par l'intermédiaire d'une presse uniaxiale afin de préparer des pastilles cylindriques de dimension de 13 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Ainsi, nous avons regardé l'influence de la pression de pastillage sur la morphologie en nous aidant de la diffraction des RX et du calcul de la densité du polymère. Il a été mis en évidence que la pression de pastillage semble jouer un rôle dans le caractère semi-cristallin du polymère. De plus, nous avons montré que la pression jouait aussi un rôle sur la densité du matériau fini. En effet, plus la pression est grande, moins le matériau est poreux jusqu'à une valeur d'environ 200 MPa où un plateau de densité se forme. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés thermoélectriques de ces polymères tout en regardant l'influence des deux facteurs étudiés que sont la température de polymérisation et la pression de pastillage.

III.2. Étude des propriétés thermoélectriques de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique

Afin d'étudier l'influence des conditions de préparation de la PANI-HCl, certaines conditions de polymérisation ont été au préalable fixées (le ratio entre le persulfate d'ammonium et l'aniline, la concentration de l'acide chlorhydrique...).

Comme indiqué en section II.1.1, certaines études ont démontré que la température de polymérisation influençait la structure de la polyaniline et ainsi sa conductivité électrique [153, 196].

De même, la pression exercée lors de la mise en forme du polymère influence également sa conductivité électrique [195, 197, 198]. Dans certains cas, comme avec le PPy-PF6, l'application d'une pression suffisante d'environ 0.4 GPa permet de passer d'un état où le polymère est isolant à un état métallique [199].

Cependant, ces études se focalisent principalement sur l'influence de ces deux paramètres (T_{polym} et P) sur la conductivité électrique du polymère et la dépendance des autres coefficients de transport (la conductivité thermique κ et le coefficient SEEBECK α) vis-à-vis de ces paramètres est méconnue.

Les travaux réalisés sur l'étude de la température de polymérisation et pression de pastillage, ainsi que son influence sur la conductivité électrique, thermique et du pouvoir thermoélectrique de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sont présentés ci-après. La synthèse de la polyaniline idéalement dopée à l'acide chlorhydrique $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a été réalisée en suivant le protocole de STEJSKAL [160].

III.2.1. Influence de la pression sur les propriétés thermoélectriques de la PANI-HCl

L'étude des propriétés électriques de la polyaniline est généralement effectuée sur des films de quelques micromètres d'épaisseur ou sur des pastilles. Dans ce dernier cas, la pastille est généralement réalisée en pressant le polymère sous forme de poudre et en utilisant une pression uni-axiale de 700 MPa [160, 195].

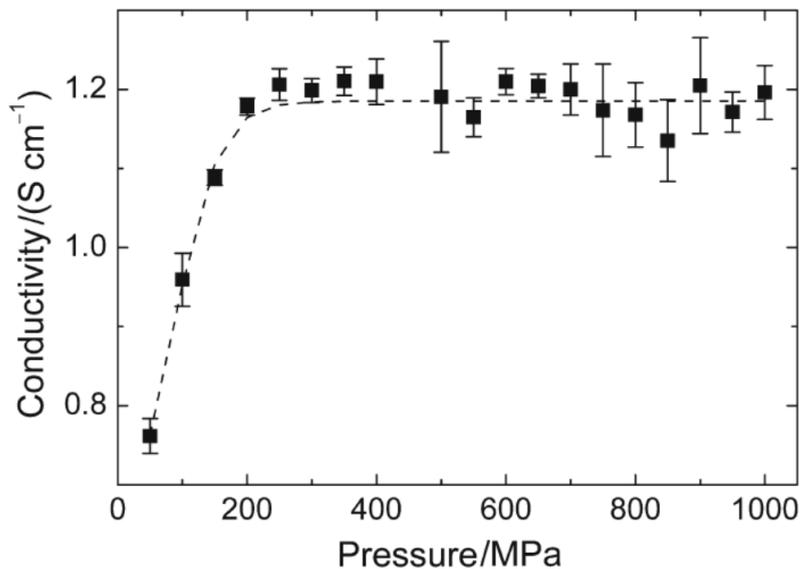


FIGURE III.2.1. – Dépendance de la conductivité électrique à température ambiante de la PANI-HCl avec sa pression de pastillage (d'après [195])

Certaines études sur l'influence de la pression de pastillage ont été réalisées. La plupart des études réalisées se concentrent principalement sur la dépendance de la conductivité électrique avec la pression exercée. Il a été montré que l'augmentation de la pression jusqu'à 1 GPa pouvait presque doubler la conductivité électrique à température ambiante, comme l'illustre la figure III.2.1 [195, 197, 198].

Cependant, la dépendance vis-à-vis de cette pression des autres coefficients de transport, à savoir la conductivité thermique κ et le pouvoir thermoélectrique α , est encore méconnue. Cette section est donc consacrée à l'influence de la pression de pastillage sur les propriétés thermoélectriques de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique (PANI-HCl). Afin d'effectuer cette étude, la PANI-HCl préalablement synthétisée à 284 K, a été pastillée sous différentes pressions uni-axiales de 0,037, 0,370 et 1,109 GPa. Les mesures des propriétés

thermoélectriques réalisées sur ces échantillons sont présentées par la suite.

III.2.1.1. Influence de la pression sur la conductivité électrique

La figure III.2.2 représente les mesures de conductivités effectuées entre 4 et 350 K sur les différents échantillons de PANI-HCl synthétisés à 284 K, en fonction de la pression exercée pour leur pastillage.

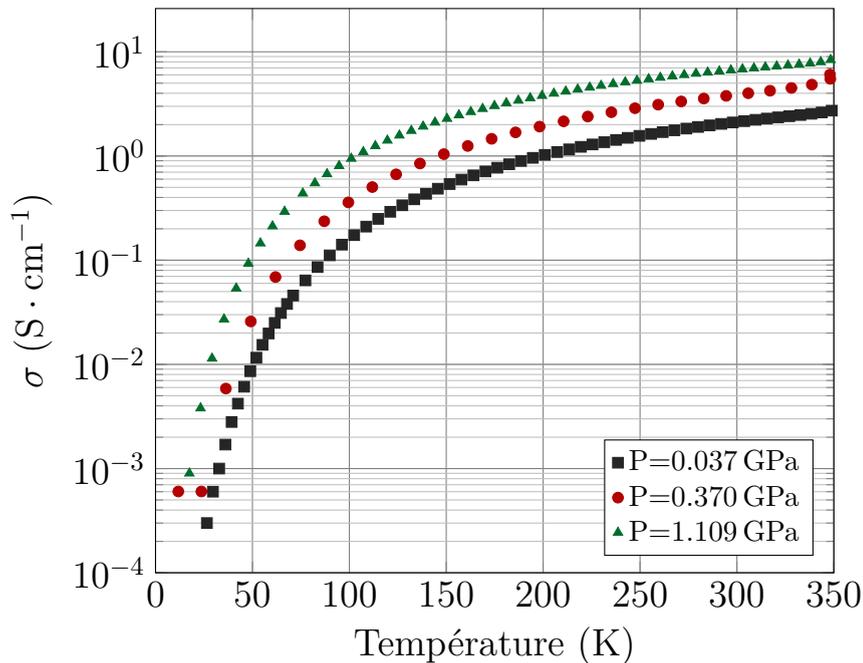


FIGURE III.2.2. – Influence de la pression de pastillage sur la conductivité électrique de la PANI-HCl et synthétisée à 284 K

Si l'on s'intéresse à l'influence de la pression lors du pastillage sur la conductivité électrique à température ambiante (figure III.2.3), on peut observer une augmentation de celle-ci avec cette pression passant de $2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à faible pression (0.037 GPa) à $7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour une pression plus élevée (1.109 GPa). Cette augmentation de la conductivité avec la pression a également été reportée par VALENTOVA ou PROKE *et al.*, passant de $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 50 MPa jusqu'à $3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 1 GPa et présente une saturation aux alentours de 200 MPa [195, 197]. Un tel comportement peut, selon eux, être attribué à une augmentation des contacts entre les fibres de la PANI *i. e.* à la diminution de la porosité des pastilles en fonction de la pression [195, 197, 200].

Afin d'analyser le comportement en température des conductivités, celles-ci sont repré-

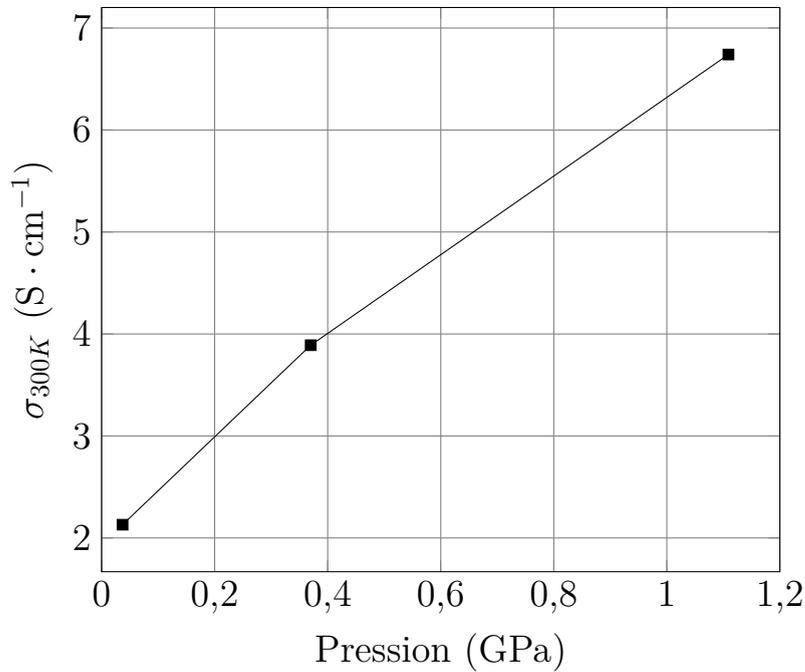


FIGURE III.2.3. – Influence de la pression de pastillage sur la conductivité électrique à température ambiante (σ_{300K}) de la polyaniline dopée HCl

sentées en fonction de $\frac{1}{\sqrt{T}}$ sur la figure III.2.4.

L'échelle logarithmique utilisée permet de mettre en évidence que toutes les conductivités mesurées observent un comportement linéaire (représentée par les courbes en vert sur la figure III.2.4) dans ce type de représentation et suivent donc un modèle de saut à portée variable de MOTT [63] avec $d = 1$:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}} \quad (\text{III.2.1})$$

Ce modèle explique la dépendance en température des conductivités électriques des systèmes désordonnés en dimension d . Dans ce type de conduction, les charges possèdent une certaine longueur de localisation (ς), laquelle est reliée à une température caractéristique $T_0 \propto (\varsigma k_B N_d(E_F))^{-1}$, la température de MOTT.

Comme le montre la figure III.2.4, le meilleur ajustement suggèrent un type de conduction quasi-unidimensionnelle conféré au coefficient $d = 1$ dans l'équation III.2.1. Étant donné la taille finie des chaînes du polymère ainsi que leurs possibles défauts, le transport électronique est alors principalement dû aux sauts inter-chaînes et prend la forme $\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}}$ [201].

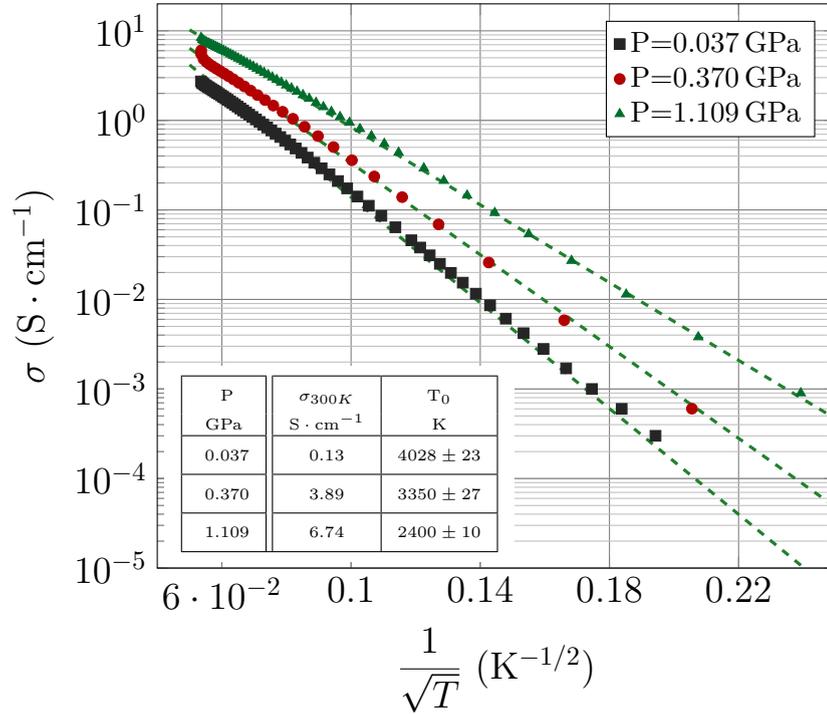


FIGURE III.2.4. – Conductivités électriques de la PANI-HCl en fonction de $1/\sqrt{T}$ selon la pression de pastillage

Il existe une autre interprétation pouvant donner lieu au même type de dépendance en température de la conductivité électrique. Celle-ci est issue de la théorie des métaux granulaires de SHENG et a été adaptée aux polymères conducteurs par ZUPPIROLI *et al.* d'après la théorie d'EFROS [202, 203].

Selon ce modèle, le polymère est constitué de deux types de régions. Le premier type de région est assimilé à des grains où le polymère est fortement dopé, ordonné et très conducteurs, au contraire du second type de région. Dans ce cas, il se crée une force électrostatique d'énergie coulombienne $E_c = \frac{e^2}{2\pi\epsilon(l+\frac{l^2}{2s})}$ entre les régions conductrices de largeurs moyennes l et séparées d'une distance s (e : charge élémentaire, ϵ : constante diélectrique du milieu) [202]. Si l'énergie thermique $k_B T$ (k_B : constante de BOLTZMANN) est inférieure à l'énergie coulombienne E_c , il y a blocage coulombien et le transport prend la forme donnée par l'équation III.2.1 avec $d = 1$.

Dans ce modèle, la température caractéristique T_0 dépend alors de la tailles l , de la distance s séparant les grains ainsi que de la force répulsive $U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{a}$ exercée entre deux électrons séparés d'une distance a (la taille du monomère) [202] :

$$T_0 = \frac{8U}{k_B} \frac{\left(\left(\frac{s}{l} + 1 \right)^{-1} - 1 \right)^2}{\left(\left(\frac{s}{l} + 1 \right)^{-1} - \frac{1}{2} \right)} \quad (\text{III.2.2})$$

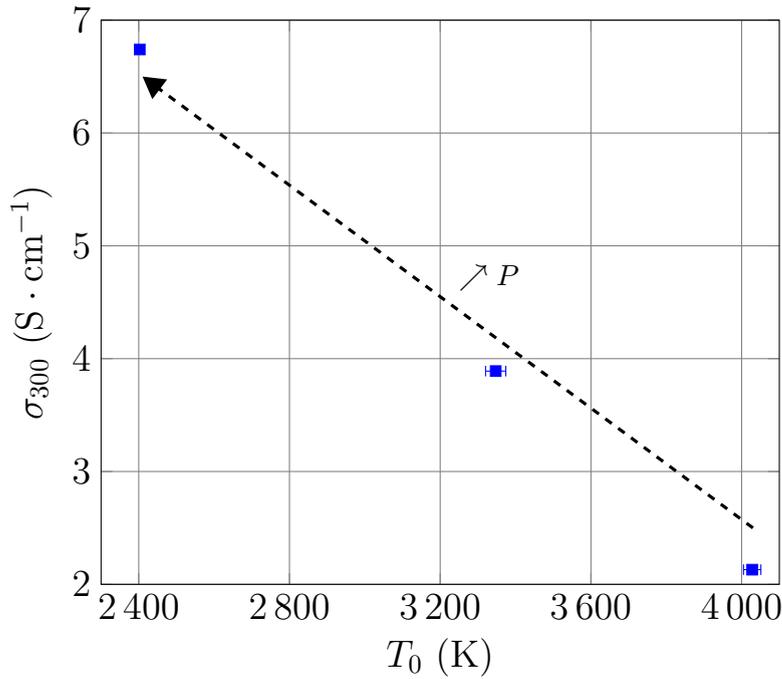


FIGURE III.2.5. – Évolution de la conductivité électrique à température ambiante σ_{300} en fonction de la température de MOTT de la PANI-HCl synthétisée 284 K et pastillée sous différentes pressions (0.037, 0.370 et 1.109 GPa)

Les pentes de chaque conductivité représentées en vert sur la figure III.2.4, permettent d'obtenir la température de MOTT, T_0 . Les températures de MOTT ainsi déduites sont en accord avec leurs valeurs typiques évaluées, pouvant varier entre 3000 à 1000 K à des pressions comprises entre 100 MPa à 1 GPa [195,198]. La pression exercée pour le pastillage de la polyaniline influence ainsi la température de MOTT, plus la pression est élevée plus T_0 diminue, se traduisant alors par une valeur de conductivité électrique plus importante à température ambiante, comme il est illustré par la figure III.2.5.

Dans le modèle des métaux granulaires (voir équation III.2.2), une diminution de T_0 implique une diminution du facteur $\frac{s}{l}$, se traduisant soit par l'augmentation de la taille de grains conducteurs ou par la diminution de la distance inter-grains.

Comme le montre la figure III.2.6, bien que la masse volumique de la polyaniline ne montre

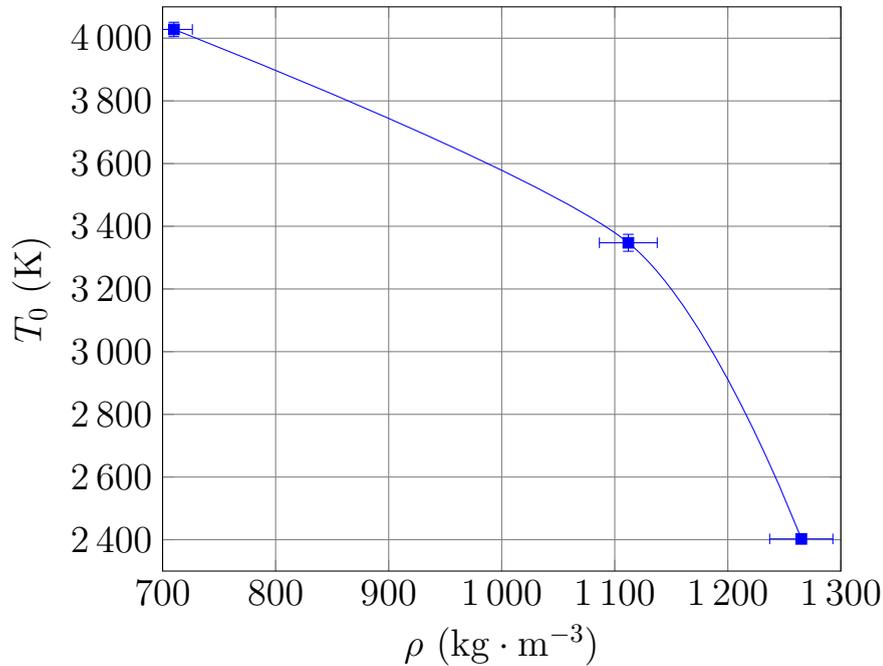


FIGURE III.2.6. – Évolution de la température de MOTT T_0 de la PANI-HCl synthétisée 284 K et pastillée sous différentes pressions (0.037, 0.370 et 1.109 GPa) en fonction de la masse volumique ρ des échantillons

qu'une faible évolution à haute pression, la température de MOTT observe une plus grande dépendance vis-à-vis de la pression. Cela suggère que la pression induit un effet additionnel au-delà d'avoir un effet extrinsèque par la diminution de la porosité du matériau. Il serait intéressant de compléter cette étude en réalisant, par exemple, une analyse de la porosité de la polyaniline avant et après pressage par la technique de BRUNAUER, EMMETT, TELLER (BET).

III.2.1.2. Influence de la pression sur le coefficient Seebeck

La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique est représentée en figure III.2.7 en fonction de la pression utilisée (0.0370, 0.370 et 1.109 GPa) pour pastiller la PANI-HCl synthétisée à 284 K.

Sur tous les échantillons mesurés, on remarque trois domaines de température où le pouvoir thermoélectrique semble observer des comportements différents.

À des températures inférieures à 50 K celui-ci diverge, ce qui peut être interprété comme étant dû à une localisation des charges. En effet, on peut observer des faibles valeurs de

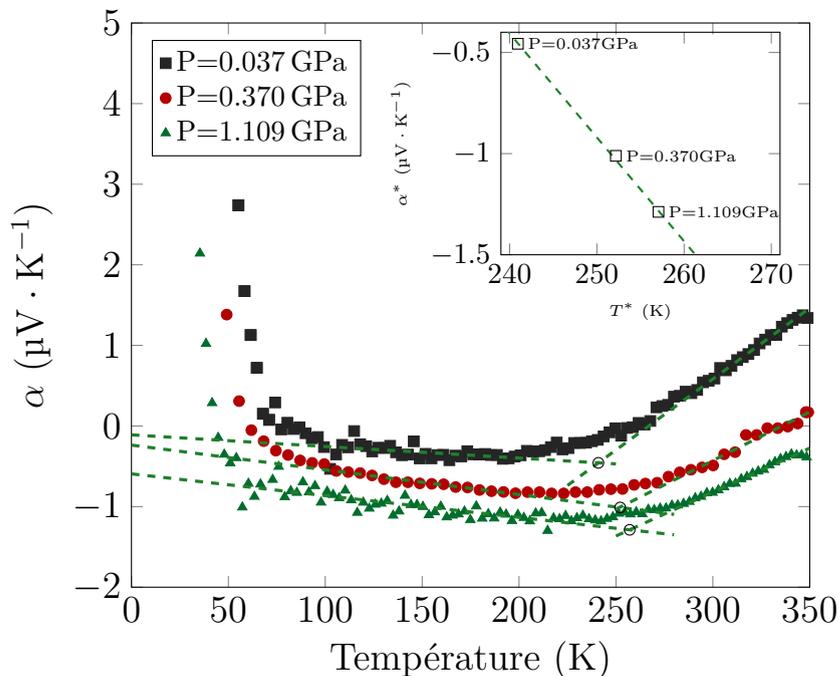


FIGURE III.2.7. – Influence de la pression de pastillage sur le coefficient Seebeck de la PANI-HCl

conductivité électrique dans ce domaine de température (Voir Section III.2.1.1 p. 129) [74, 204].

À des températures intermédiaires entre 50 et ~ 250 K, le coefficient SEEBECK observe une très faible dépendance décroissante avec la température et comporte une partie négative.

À plus haute température $T \geq 250$ K, on observe un comportement quasi-linéaire du pouvoir thermoélectrique traduit un comportement métallique de la polyaniline.

Sur la figure III.2.7, on peut voir que le changement de comportement, entre le régime de température intermédiaire ($50 \leq T \leq 250$) et son comportement quasi-linéaire à plus hautes températures ($T \geq 250$), s'effectue à une température aux alentours de 250 K dépendant de la pression de pastillage utilisée. Cette "transition" est ici modélisée par l'intersection (représentée sur la figure par les cercles) entre les extrapolations des deux types de comportements et exprimée en termes de coordonnées T^* et α^* données en encart de la figure. L'augmentation de la pression de pastillage induit une augmentation de la température de cette "transition" (T^*) passant de 240 K à 257 K lorsque la pression augmente de 0.037 GPa à 1.109 GPa. Mais avec cette augmentation de pression, on observe également une diminu-

tion de α^* passant de -0.457 à $-1.288 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. Il faut cependant noter que les contacts réalisés sur le polymère sont en or sur lesquels sont collés des barres cuivrées grâce à une laque d'argent, il existe ainsi une incertitude de près de $2 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ (correspondant aux coefficients Seebeck du cuivre, or et argent) et ces valeurs ne sont pas nécessairement négative (qui correspondrait à un transport de charge négative).

Si l'on considère la formule générale du coefficient SEEBECK, en fonction de l'énergie de saut W et de densité d'états $N(E)$ [65] :

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{W^2}{2k_B T} \frac{\partial \ln N(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (\text{III.2.3})$$

Or, dans le cadre de la théorie de MOTT et DAVIS, pour un modèle de saut à portée variable quasi-1D, l'énergie de saut inter-chaîne est donnée par $W = \frac{1}{2} k_B T (\frac{T}{T_0})^{1/2}$ [65]. La contribution de saut inter-chaînes produit un coefficient SEEBECK constant [65, 205, 206] :

$$\alpha = \frac{k_B^2}{e} T_0 \left(\frac{\partial \ln N(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F}$$

Dans le cadre, d'un modèle de bande simple, le signe du coefficient SEEBECK est relatif au signe des charges transportées [31]. Si l'on s'intéresse au domaine de température supérieur à 250 K, un comportement linéaire en température du coefficient SEEBECK est généralement interprété comme étant dû à un transport de charges libres positives (trous) (voir section I.2.4.2) alors que le régime intermédiaire ($50 \leq T \leq 250$) laisse à penser à un transport de charges négatives (électrons) [31].

Ceci suggère que la PANI-HCl possède les propriétés d'un métal, au moins dans le régime de température $T \geq 250$, comme le montre le comportement quasi-linéaire en température du coefficient SEEBECK dans ce domaine de température. Dans ce cadre, la dépendance en température du coefficient SEEBECK est donnée par :

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} N_n(E_F)$$

Avec e la charge élémentaire, k_B la constante de BOLTZMANN et $N_n(E_F) = \frac{3}{2E_F}$ la densité d'états de FERMI par charge et E_F l'énergie de FERMI.

Les pentes du coefficient SEEBECK ($\frac{\partial \alpha}{\partial T}$), la densité d'états de FERMI par charge sont

données dans le tableau III.2.1 en fonction de la pression.

P GPa	$\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ nV · K ⁻²	$N_n(E_F)$ états · eV ⁻¹ · charge ⁻¹	E_F eV
0.037	17.61	0.72	2.08
0.370	12.07	0.49	3.04
1.109	10.90	0.45	3.36

Tableau III.2.1. – Influence de la pression sur la contribution métallique du coefficient SEEBECK de la PANI-HCl à différentes pressions de pastillages

Comme le montre le tableau III.2.1, la pente du coefficient SEEBECK varie avec la pression utilisée passant de 17.61 à 10.90 nV · K⁻² lorsque la pression augmente de 0.037 à 1.109 GPa. D'une part, on peut noter que l'ordre de grandeur de l'énergie de FERMI ainsi calculée correspond à celui d'un métal typique dont énergie de FERMI est généralement comprise entre 1 à 10 eV [71]. D'autre part, on observe une augmentation de l'énergie de FERMI avec la pression. Cela montre, que la pression exercée pour le pastillage de la PANI, au-delà d'avoir un effet extrinsèque (voir section III.2.1.1), à un effet plus intrinsèque sur le polymère. De plus, dans le domaine de températures intermédiaires, à mesure de l'augmentation de la pression on observe une diminution de α comme l'illustre l'encart de la figure III.2.7. Ceci suggère une contribution électronique plus importante avec la pression.

III.2.1.3. Influence de la pression sur la conductivité thermique

La dépendance en température des conductivités thermiques des échantillons mesurées sont représentés en figure III.2.8. Bien que l'on observe une dépendance avec la pression de pastillage, cette dépendance est beaucoup plus modérée que dans le cas des conductivités électriques. En effet, à température ambiante celle-ci augmente de 0.37 à 0.61 W · m⁻¹ · K⁻¹ avec la pression.

Il convient cependant de noter les faibles valeurs de conductivités thermiques aux alentours des 0.2 W · m⁻¹ · K⁻¹, bien inférieures à celles des matériaux inorganiques qui sont de l'ordre de 1 W · m⁻¹ · K⁻¹, ce qui atteste de l'intérêt porté aux polymères dans le domaine thermoélectrique (voir section I.1.3.2). De plus, on observe un comportement linéaire à basse

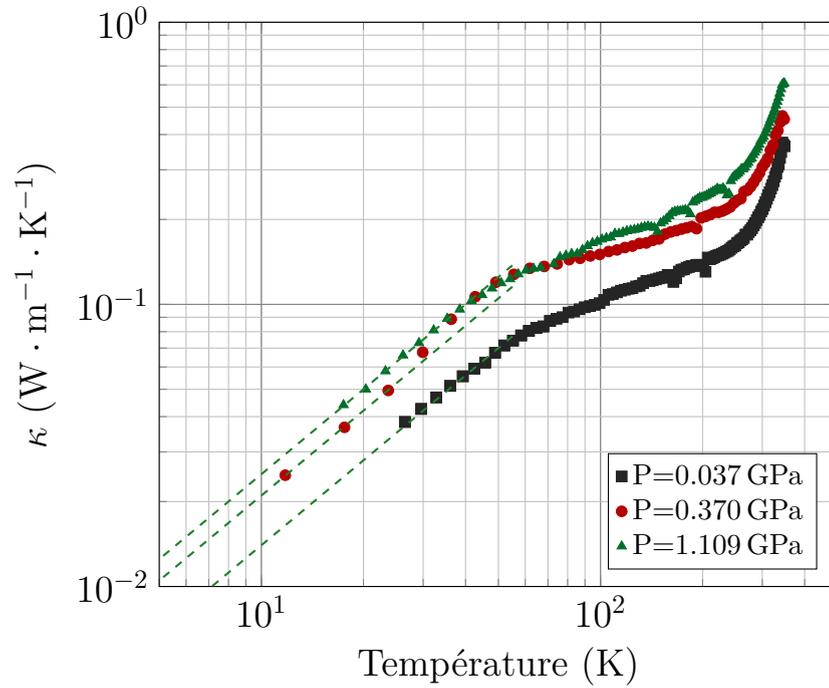


FIGURE III.2.8. – Dépendance en température des conductivités thermiques des échantillons de PANI-HCl réalisés à différentes pressions de pastillage (0.037, 0.370 et 1.109 GPa)

température de cette conductivité thermique jusqu'à 50 K (voir tableau III.2.2).

Pression GPa	$\frac{\partial \kappa}{\partial T} _{T < 50K}$ $\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^2$
1.109	2.5
0.370	2.1
0.037	1.4

Tableau III.2.2. – Influence de la pression sur κ/T de la PANI-HCl à différentes pressions de pastillage

Selon le modèle de DRUDE $\kappa = \frac{1}{3} C_v v \ell$ avec C_v , la chaleur spécifique, v et ℓ , la vitesse et le libre parcours moyen des charges considérées. Deux contributions existent pour κ , le libre parcours moyen des particules (phonons ou électrons) ℓ et la chaleur spécifique C_v . Dans le domaine de haute température, on considère généralement que la dépendance en température de κ est associée au libre parcours moyen des particules comme C_v est constant. A basse température, en considérant un libre parcours moyen constant, la variation en

température de κ est associée à la capacité calorifique. Ainsi lorsque $T \leq 50K$, une capacité calorifique linéaire en température peut donc être due à trois contributions : soit à une capacité calorifique purement électronique, soit due aux phonons acoustiques ou encore au désordre.

A basse température, une capacité calorifique électronique est exprimée grâce au coefficient de SOMMERFELD [31] : $C_v^{el} = \gamma T$ et $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F)$. En utilisant $N(E_f) = \frac{n}{2E_f}$, $E_f = 1/2 m v^2$:

$$\frac{k}{T} \approx \frac{\pi^2 k_B^2 \ell n}{9 \sqrt{m} E_f} \quad (\text{III.2.4})$$

En considérant, $\ell \sim 1\text{nm}$, $E_f \sim 1\text{eV}$ et $n \sim 1\text{-}3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$, de l'ordre de la densité d'unité élémentaire (voir section) et $m=m_e$ (masse de l'électron libre), alors $k/T \approx 0.8\text{-}2.5 \cdot 10^{-3} \text{ W/m/K}^2$, soit du même ordre de grandeur que celui mesuré (voir tableau III.2.2).

La deuxième contribution possible repose sur les phonons acoustiques. Comme leur chaleur spécifiques $C_v \propto (T/T_D)^d$, lorsque la température est inférieure à la température de DEBYE $T < T_D$, dans les systèmes à une seule dimension $d = 1$, on peut s'attendre à ce que l'on observe une variation linéaire en température de la conductivité thermique, même si cette théorie n'a pas encore été démontrée [207].

La troisième hypothèse repose sur la nature désordonnée du polymère, en considérant un système désordonné composé d'une distribution homogène de sous-systèmes à deux niveaux d'énergie. Cette distribution uniforme est donc constante en fonction de l'énergie jusqu'à une énergie de coupure Δ_0 . Dans cette hypothèse, la chaleur spécifique d'un tel système varie lorsque $k_B T \ll \Delta_0$ selon (k_B constante de BOLTZMANN, N concentration en systèmes) [208] :

$$C_v \approx 2N \frac{k_B^2 T}{3\Delta_0} \quad (\text{III.2.5})$$

Lorsque $k_B T \gg \Delta_0$, $C_v \propto k_b (\Delta_0/T)^2$, on a ainsi un changement de comportement de C_v à une température $T \approx \Delta_0/k_B$ [208]. On peut considérer une concentration de systèmes à 2 niveaux de l'ordre de la concentration en unité élémentaire ($N \approx 2 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$) avec ℓ le libre parcours moyen des phonons de l'ordre de 1nm et une célérité du son typiquement mesurée dans les polymères conducteurs $v_s \approx 1 \cdot 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [209, 210]. Si l'on prend $T_\Delta = \Delta_0/k_B \approx 50K$, la valeur de température où l'on observe ce changement de comportement de κ sur

la figure III.2.2, en rappelant $\kappa = 1/3C_v v \ell$ et l'équation III.2.5, $\kappa/T = 2/9Nk_B v \ell / T_{\Delta} \approx 1.2 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^2$. La valeur évaluée de la pente de κ est ainsi proche de celles mesurées et données dans le tableau III.2.2.

Par conséquent, pour autant que nous le sachions, aucune de ces contributions ne peut être privilégiée par rapport aux autres. Ainsi, la dépendance thermique de la chaleur spécifique de PANI-HCl nécessite plus d'investigation pour comprendre la dépendance à basse température de κ .

III.2.1.4. Influence de la pression sur le facteur de mérite

Les trois coefficients de transport mesurés, à savoir, les conductivités électriques α et thermiques κ ainsi que le pouvoir thermoélectrique α , permettent d'en déduire le facteur de mérite ZT , grandeur sans dimension et rendant compte de l'efficacité thermoélectrique d'un matériau :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} \quad (\text{III.2.6})$$

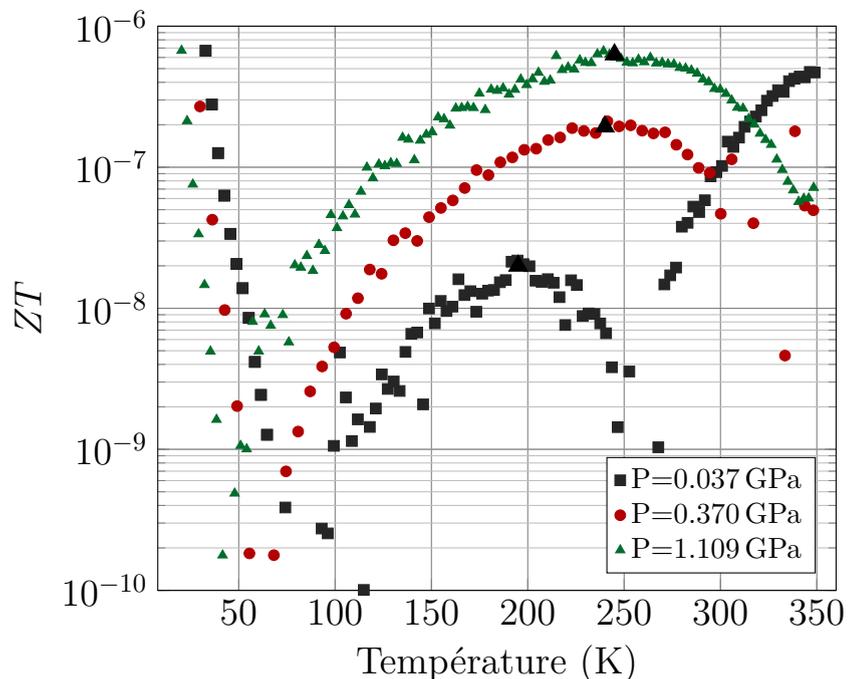


FIGURE III.2.9. – Dépendance en température du facteur de mérite des échantillons de PANI-HCl réalisés à différentes pressions de pastillage (0.037, 0.370 et 1.109 GPa)

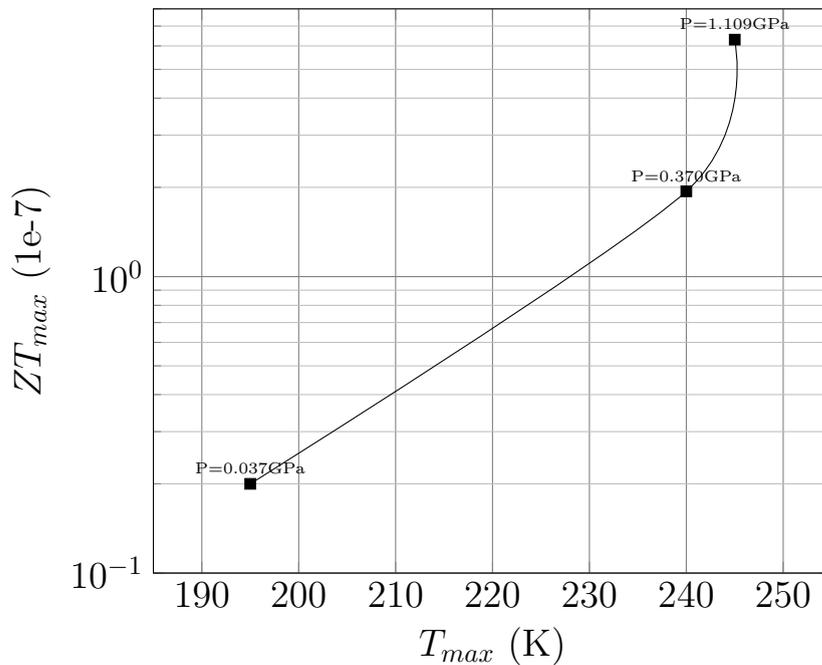


FIGURE III.2.10. – Maximum du facteur de mérite des échantillons de PANI-HCl réalisés à différentes pressions de pastillage (0.037, 0.370 et 1.109 GPa)

On peut noter que le facteur de mérite est principalement caractérisé par un large maximum à des températures entre 200 et 250K, et dépendant de la pression utilisée (représentés par des triangles sur la figure III.2.9). L'utilisation de pression élevée permet ainsi de multiplier par 30 le facteur de mérite tout en décalant son maximum vers des températures autour de l'ambiante (voir figure III.2.10).

Bien que les valeurs des facteurs de mérite, présentées en figure III.2.9, soient bien trop faibles pour pouvoir envisager une réelle application, il permet de mettre en évidence que la pression de pastillage est un paramètre important pour améliorer les performances thermoélectriques de la PANI-HCl.

III.2.2. Influence de la température de polymérisation sur les propriétés thermoélectriques de la PANI HCl

La température de polymérisation (T_{polym}) est un facteur pouvant affecter les propriétés de transport du polymère. La diminution de la température de polymérisation permet de limiter les réactions secondaires indésirables et ainsi d'obtenir un polymère plus régulier, et permet également d'obtenir un polymère avec une masse moléculaire plus impor-

tante [159,173,184,196]. Durant la polymérisation des liaisons covalentes entre les molécules d'aniline se forment pour constituer ainsi une chaîne du polymère. Il existe trois configurations de liaisons pouvant être formées, "tête-à-tête", "tête-à-queue" et "queue-à-queue". La configuration la plus probable étant la formation d'une liaison "tête-à-queue" en position para. Cependant, d'autres types de configurations peuvent également se produire, résultant en la formation de chaînes irrégulières [211] (figure III.2.11).

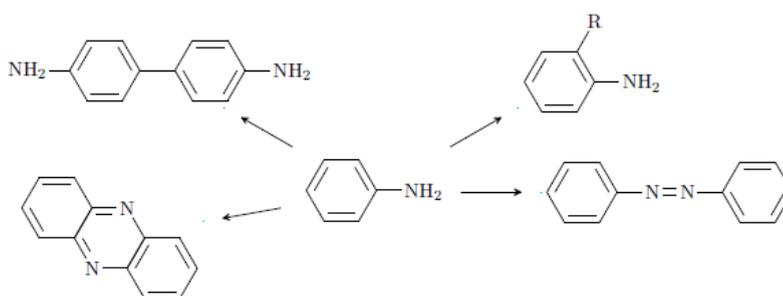


FIGURE III.2.11. – Exemples de configurations indésirables dans la polyaniline (d'après [211])

De plus, le polymère synthétisé à basse température présente un taux de cristallinité plus important, et induit ainsi une augmentation de la conductivité électrique avec la diminution de la température de polymérisation comme le montre le tableau III.2.3.

T_{polym} K	σ_{300K} S · cm ⁻¹	w %
313	1.6	13
293	4.0	39
273	3.9	44

Tableau III.2.3. – Influence de la température de polymérisation sur la conductivité électrique et le taux de cristallinité w de la PANI-HCl (D'après [153])

Plusieurs échantillons ont donc été réalisés à différentes températures afin d'étudier son impact sur les propriétés de transport de la polyaniline. Plusieurs températures de polymérisations ont été choisies afin de réaliser cette étude, 293, 284, et 280 K. La température du milieu réactionnel est régulée au moyen d'un bain thermostaté pendant 24 heures. Chaque échantillon a été par la suite pastillé à une pression identique de 1.109 GPa.

III.2.2.1. Influence de la température de polymérisation sur la conductivité électrique

La figure III.2.12 représente les mesures de conductivités effectuées entre 4 et 350 K sur les différents échantillons, en fonction de leur température de polymérisation.

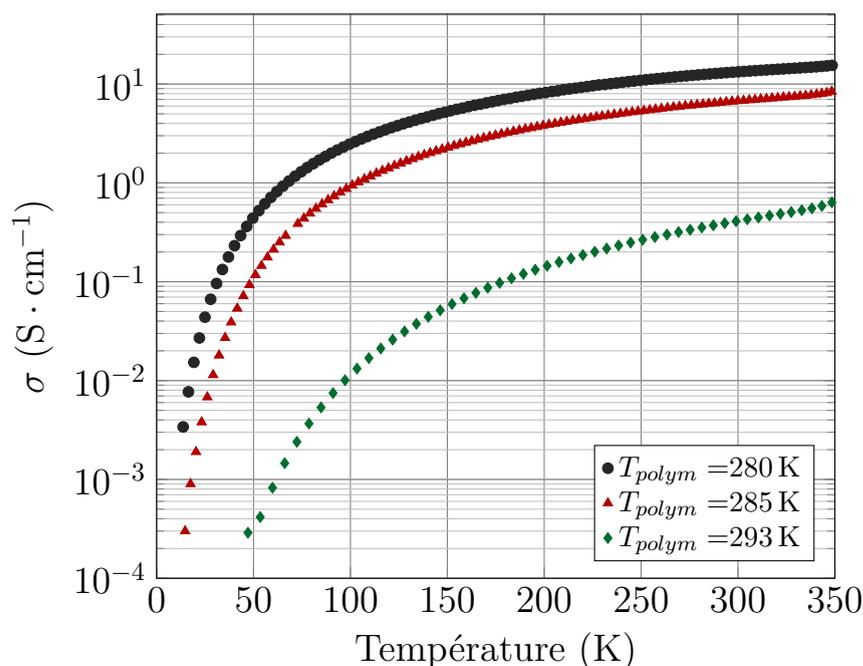


FIGURE III.2.12. – Influence de la température de polymérisation sur la conductivité électrique de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique

On observe un comportement monotone de la conductivité à température ambiante avec la température de polymérisation, la baisse de la température de polymérisation induit une augmentation de la conductivité électrique. On peut observer une augmentation de $0.4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour l'échantillon polymérisé à 293 K à $13 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour celui polymérisé à 280 K. On peut noter que ces valeurs correspondent à celles typiquement reportées dans la littérature, comprises entre $1\text{--}10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour des températures de polymérisations de 313–273 K [153, 196, 212]

Afin d'analyser le comportement en température des conductivités, celles-ci sont représentées en fonction de $1/\sqrt{T}$ sur la figure III.2.13. Les conductivités électriques adoptent comme précédemment un type de conduction quasi-unidimensionnelle (voir Section III.2.1.1 p. 129).

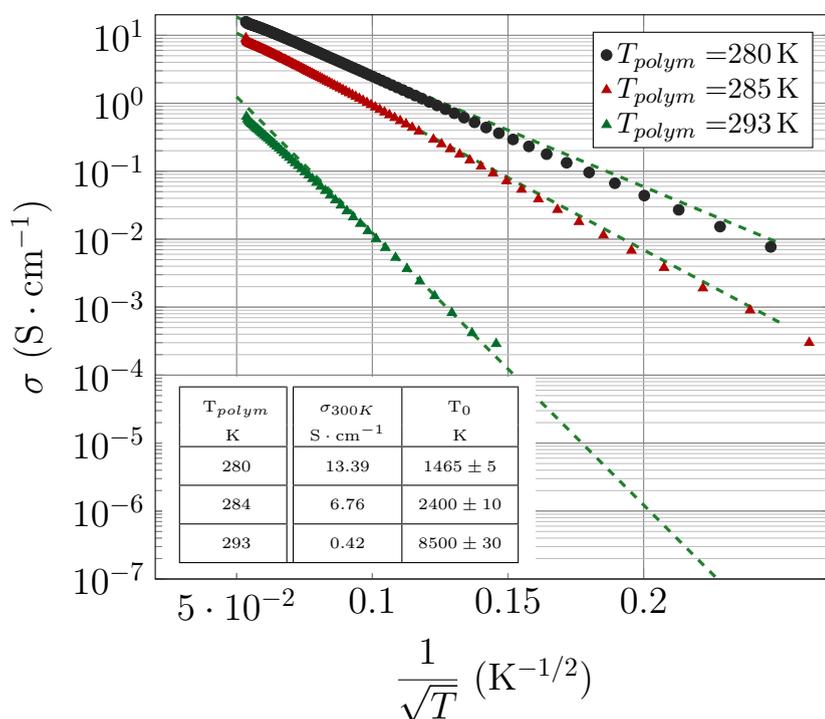


FIGURE III.2.13. – Influence de la température de polymérisation sur la température de Mott

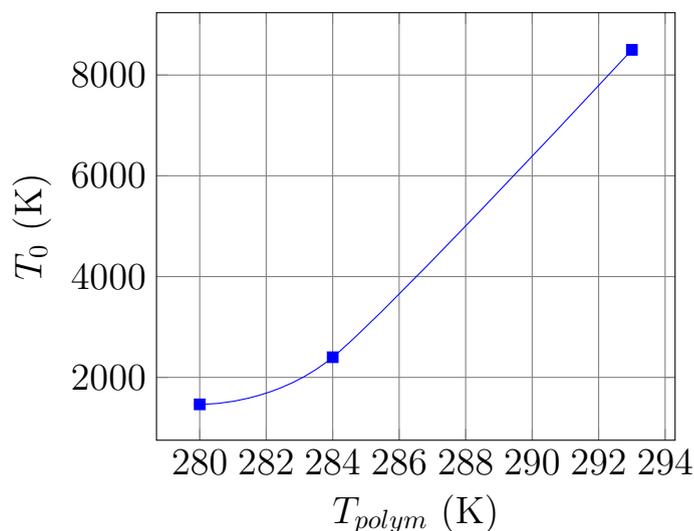


FIGURE III.2.14. – Température de Mott en fonction de la température de polymérisation

Les pentes de chaque série de conductivités représentées en vert sur la figure III.2.13, permettent d'obtenir la température de MOTT, T_0 . Comme le montre la figure III.2.14, la diminution de la température de polymérisation induit une diminution de T_0 , et ainsi une augmentation de la conductivité électrique. Si l'on considère le modèle de MOTT $T_0 \propto \zeta^{-1}$, la diminution de la température de polymérisation permettant d'obtenir un polymère plus

régulier en limitant les réactions secondaires (voir section II.1.1 p. 90), il peut en résulter en une longueur de localisation ζ plus élevée avec une température de polymérisation plus basse et expliquer la diminution de T_0 [65, 153, 156, 159].

III.2.2.2. Influence de la température de polymérisation sur le pouvoir thermoélectrique

La figure III.2.15 représente les mesures du pouvoir thermoélectrique entre 4 et 350 K réalisées sur les différents échantillons, en fonction de leur température de polymérisation.

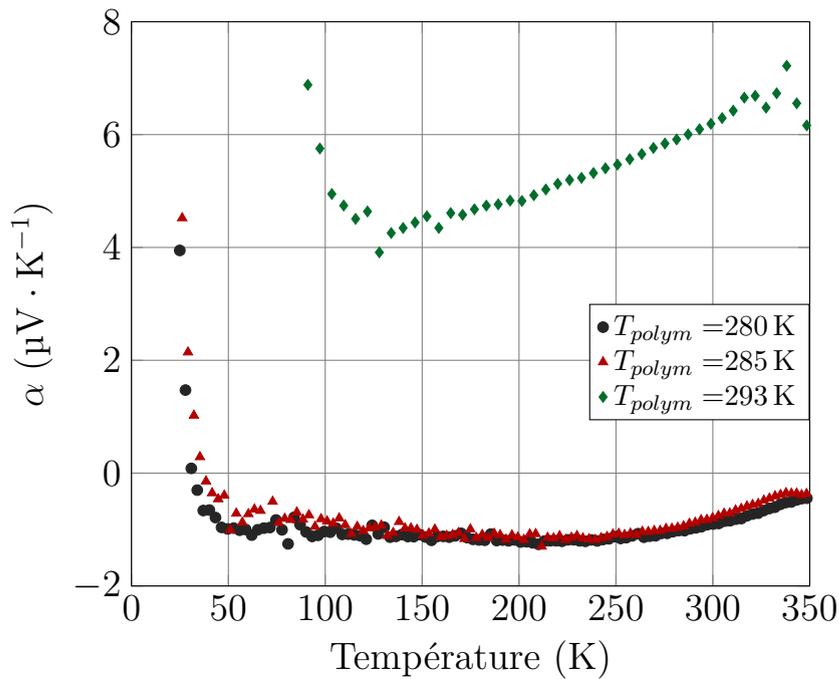


FIGURE III.2.15. – Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température de polymérisation de la polyaniline

On retrouve un comportement similaire à celui du pouvoir thermoélectrique discuté dans le chapitre précédent (voir section III.2.1.2 page 133), c'est à dire, la divergence du pouvoir thermoélectrique à basse température, puis un comportement linéaire en température à plus haute température.

Les pentes du coefficient SEEBECK ($\frac{\partial \alpha}{\partial T}$), la densité d'états de FERMI par charge $N_n(E_F)$ et les valeurs de l'énergie de FERMI sont données dans le tableau III.2.4 en fonction de la pression déduites avec $\alpha = \pi^2/3k_B/eN_n(E_F)$ et $N_n(E_F) = 3/2E_F$ (k_B constante de BOLTZMANN, e charge élémentaire). Comme, le montre le tableau III.2.4, l'accroissement

T_{polym} K	$\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ nV · K ⁻²	$N_n(E_F)$ états · eV ⁻¹ · charge ⁻¹	E_F eV
280	9.6	0.39	3.82
284	10.9	0.43	3.36
293	13.4	0.55	2.73

Tableau III.2.4. – Influence de la température de polymérisation sur la contribution métallique du coefficient SEEBECK

de la température de polymérisation induit une diminution de l'énergie de FERMÍ de la polyaniline.

III.2.2.3. Influence de la température de polymérisation sur la conductivité thermique

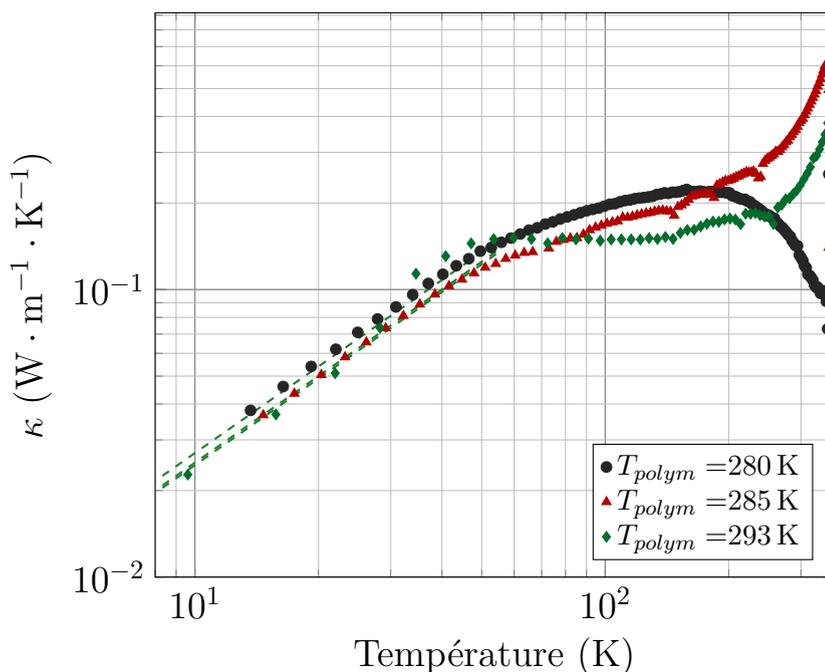


FIGURE III.2.16. – Dépendance en température de la conductivité thermique de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique réalisée à différentes températures de polymérisation

La dépendance en température de la conductivité thermique des échantillons est représentée en figure III.2.16.

Comme on peut le voir, on retrouve un comportement similaire à celui de la conductivité

thermique discuté dans le chapitre précédent (voir section III.2.1.3 page 136), à l'exception de l'échantillon polymérisé à 280K qui présente une décroissance de κ après 200K.

Si nous rappelons $\kappa = 1/3C_v v l$, comme discuté dans la section III.2.1.3 page 136, à haute température, la dépendance en température de C_v est principalement due au libre parcours moyen des phonons. Cette dernière est inversement dépendant de la population de phonons [208]. On peut émettre l'hypothèse que la diminution de κ de l'échantillon polymérisé à 280K avec la température soit due à la réduction du libre parcours moyen des phonons. En ce qui concerne le comportement à basse température de κ , comme on le voit

T_{polym} (K)	κ/T (mW · m ⁻¹ · K ⁻²)
280	2.7 ± 0.1
284	2.5 ± 0.1
293	2.4 ± 0.5

Tableau III.2.5. – Influence de la température de polymérisation sur κ/T

dans le tableau III.2.5, l'abaissement de la température induit une augmentation de κ/T , ce qui révèle un effet intrinsèque de la température de polymérisation.

III.2.2.4. Influence de la température de polymérisation sur le facteur de mérite

La figure III.2.17, représente l'influence de la température de polymérisation sur la dépendance en température du facteur de mérite. Le facteur de mérite est principalement caractérisé par un large maximum, dépendant des conditions de synthèse sans qu'il y ait toutefois un effet de la température de polymérisation sur le facteur de mérite. Ceci peut être expliqué par la structure complexe du facteur de mérite, dépendant des trois coefficients de transport. Bien que l'on observe un accroissement de la conductivité électrique avec la baisse de la température de polymérisation, le coefficient SEEBECK lui peut changer de signe.

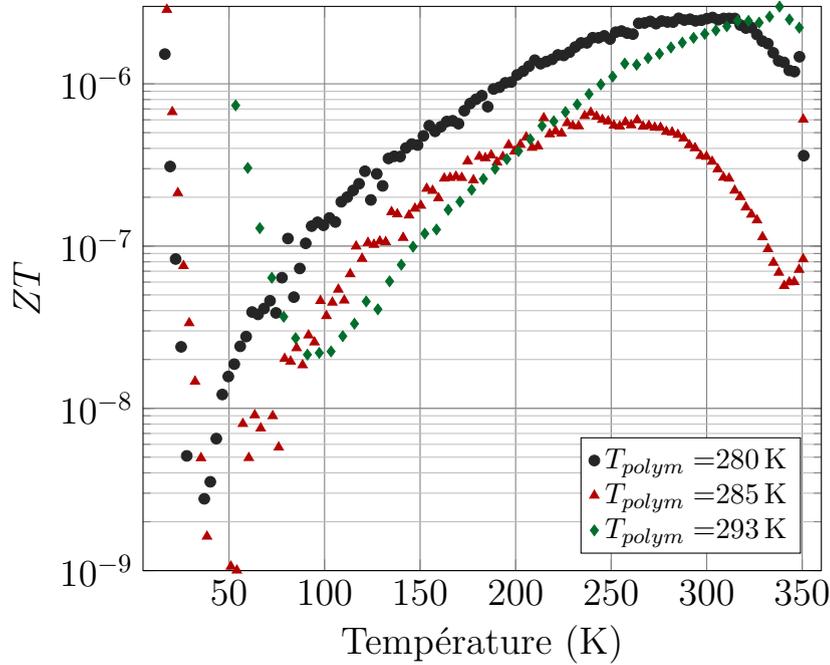


FIGURE III.2.17. – Influence de la température de polymérisation sur le facteur de mérite

III.2.3. Le modèle de Mott et la transition d'Anderson

Le critère de IOFFE et RIEGEL implique que dans un métal, le libre parcours moyen électronique ℓ ne peut être inférieur à la distance inter-atomique moyenne a . Le critère d'IOFFE-RIEGEL est défini comme $k_F \ell > 1$ (k_F : vecteur de FERMI). Lorsque $k_F \ell > 1$ le système est dans un régime métallique. Lorsque le désordre du système « métallique » est élevé, $k_F \ell < 1$, les états électroniques deviennent localisés.

Bien que la densité d'états au niveau de FERMI soit non-nulle, le système est isolant du fait de cette localisation. Dans un système métallique, la conductivité électrique est finie à température nulle ($\sigma_F \neq 0$), au contraire d'un système isolant. Si le libre parcours moyen électronique ℓ est suffisamment grand ($k_F \ell \gg 1$), la conductivité électrique à température nulle d'un tel système est alors donnée par la formule de BOLTZMANN, si l'on considère un métal isotrope avec une surface de FERMI sphérique ($S_F = 4\pi k_F^2$) [71] :

$$\sigma_F = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} S_F \ell = \frac{e^2 k_F^2 \ell}{\hbar 3\pi^2} \quad (\text{III.2.7})$$

Le problème intervient lorsque l'on introduit du désordre dans la structure de bande du métal de coordination z . Pour une bande de largeur B , l'introduction de ce désordre va élargir la bande d'une valeur V_0 (figure III.2.18) [65].

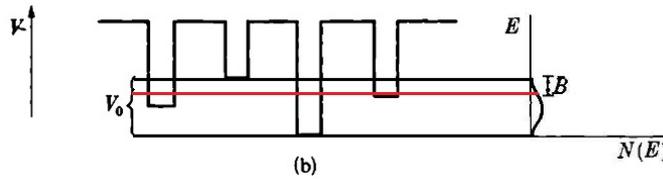


FIGURE III.2.18. – Distribution de potentiel d'un système désordonné et sa densité d'états $N(E_F)$

A mesure de l'augmentation du désordre dans le système, la conductivité électrique à température nulle peut adopter trois régimes différents (figure III.2.19) :

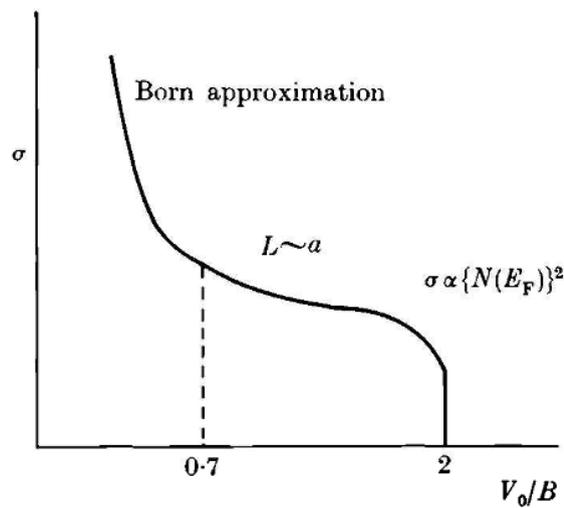


FIGURE III.2.19. – Conductivité en fonction du désordre (V_0/B) à température nulle (D'après [65])

Dans le cas où le désordre est faible, le libre parcours moyen électronique ℓ est élevé devant le paramètre de réseau l du métal et :

$$\sigma_F = \frac{e^2}{6\hbar l} \left(\frac{B}{V_0} \right)^2 \quad (\text{III.2.8})$$

A mesure de l'augmentation du désordre, σ_F décroît, le libre parcours moyen électronique devient alors comparable au paramètre de réseau quand $(V_0/B) \gtrsim 0.7$ [65]. Finalement, le

désordre atteint un seuil critique, pour lequel la conductivité atteint sa valeur minimale :

$$\sigma_F^{crit} = \frac{e^2}{\hbar l} \frac{\pi}{16 z} \quad (\text{III.2.9})$$

Au delà de cette valeur critique, le système subit une transition métal-isolant d'ANDERSON et $\sigma_F \rightarrow 0$ [65].

Dans un système comportant suffisamment de désordre pour que les états soient localisés, les états localisés sont séparés des états délocalisés par une limite de mobilité E_c . Si l'énergie de FERMI E_F est inférieure à E_c , deux formes de conductivités peuvent être possibles selon le régime de température considérée : Dans les systèmes désordonnés de dimensionnalité d , la conductivité électrique résulte entre une compétition entre les sauts électroniques effectués par activation thermique et à courtes portées. Celle-ci est alors donnée par la loi de MOTT du saut à portée variable [63, 66] :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}} \text{ avec } T_0 \propto \left(\zeta^3 N_{Ef} kB\right)^{-1} \quad (\text{III.2.10})$$

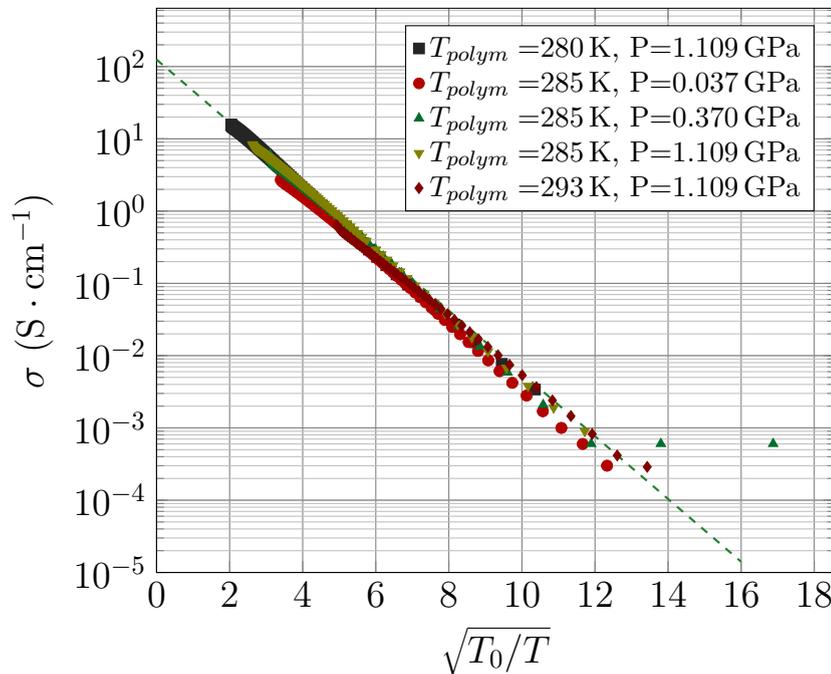


FIGURE III.2.20. – Conductivités électriques de la polyaniline (synthétisée à différentes températures ($T_{polym}=293, 285$ et 280 K ou pastillée à différentes pressions $P=0.037, 0.370$ et 1.109 Gpa) en fonction de $\sqrt{T_0/T}$, avec T_0 la température de MOTT.

Sur la figure III.2.20, on peut remarquer que toutes les conductivités électriques de la PANI-HCl (mesurées pour différentes pressions de pastillage et différentes températures de polymérisation) sont regroupées sur une seule droite directrice, indiquant que les températures de polymérisations et la pression de pastillage n'influent que sur la température de localisation. Ainsi l'augmentation de la pression et la baisse de la température de polymérisation permettent de diminuer cette température de localisation jusqu'à 1500 K. La droite directrice de ces conductivités permet également d'en déduire une valeur asymptotique à température infinie et commune à tous les échantillons, $\sigma_0 \approx 123 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. En comparaison, la polyaniline présentant des propriétés de conduction similaire (*i. e.* VRH 1D) mais dopé avec un dopant différent (acide dodécylbenzènesulfonique, acide sulfurique, acide camphresulfonique, acide sulfosalicylique) possède une conductivité asymptotique relativement similaire comprise entre $150\text{--}440 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [213–215].

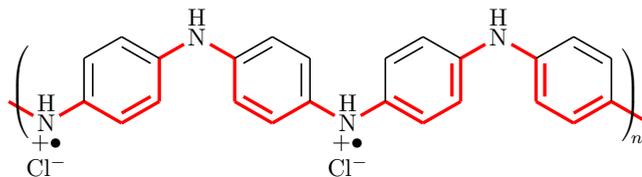


FIGURE III.2.21. – Trajet électronique au sein de l'unité élémentaire du polyaniline

En exprimant cette valeur en termes de quantum de conductivité, $\sigma_0 = \frac{e^2}{h\lambda}$, cette dernière fait donc appelle à une longueur caractéristique λ , laquelle est d'environ 3.2 nm. Si l'on s'intéresse à l'unité élémentaire de la polyaniline, présenté en figure III.2.21, la longueur du trajet électronique au sein de l'unité élémentaire du polymère à quatre cycles serait (avec $l_{C-N} = 147 \text{ pm}$, $l_{C-C} = 134 \text{ pm}$ et $l_{C=C} = 154 \text{ pm}$:

$$8l_{C-N} + 4l_{C-C} + 6 \times l_{C=C} = 3.1 \text{ nm}$$

La longueur du trajet électronique estimée est ainsi proche de λ , suggérant que la conductivité maximale du polymère serait limitée par la longueur de son unité élémentaire.

De plus, la conductivité métallique critique devrait être alors égale à $\sigma^* = \frac{\pi^2 e^2}{32h\lambda} \approx 80 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ en considérant un modèle 1D (avec pour coordination $z=2$, et $\lambda = 3.2 \text{ nm}$) [65,69].

Bien qu'aucun comportement métallique n'ait été encore observé pour la polyaniline HCl, cette valeur est proche de la conductivité maximale observée lors du cross-over isolant-métal

de la polyaniline dopée 30% au camphresulfonate ou acrylamide-méthyl-propanesulfonate, lorsque le système est proche de la transition d'ANDERSON ($k_F \ell \sim 1$) [141,172].

Lorsque le potentiel de désordre V_0 est suffisamment faible alors, on peut approximer $a/\ell \approx z^2/8\pi(V_0/B)^2$, de telle manière à ce que la conductivité (avec $z=2$) (équation III.2.11) devienne [65] :

$$\sigma_F = \frac{\pi e^2 \ell}{3 \hbar a} \quad (\text{III.2.11})$$

On s'attend alors à ce que les électrons soient délocalisés lorsque leur libre parcours moyen devient comparable à $\ell \sim a$. En remplaçant dans l'équation III.2.11 $\ell \approx a \approx \lambda \approx 3.2nm$, la conductivité métallique lorsque le polymère a un faible désordre devrait être d'environ $2.5 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, relativement proche de $3.0 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ mesurée à 5 K sur la polyaniline dopé au camphresulfonate et présentant un comportement entièrement métallique [72, 216, 217].

III.2.4. Conclusion

Nous avons vu tout au long de ce chapitre, que différents facteurs durant la synthèse et la réalisation des échantillons, influence les propriétés de transport. L'abaissement de la température de polymérisation permet d'obtenir une chaîne polymérique plus régulière, améliorant ainsi la conduction électronique de la polyaniline mais modifiant son comportement thermoélectrique. L'utilisation d'une pression de pastillage élevée permet également d'améliorer la conductivité électrique.

L'analyse du comportement en température de la conductivité électrique à montrer que ces dernières peuvent être décrites grâce à un modèle du type sauts à portée variable quasi-unidimensionnels. Dans ce cadre, les facteurs étudiés n'influencent qu'un seul paramètre, la température de MOTT T_0 , relatif à la longueur de localisation électronique. De plus nous avons ainsi également pu mettre en évidence une longueur caractéristique, λ , liée à la structure même du polymère, pouvant être reliée à la transition métal isolant d'ANDERSON de la polyaniline.

III.3. Études des propriétés magnétique et calorifique de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique

Comme on l'a vu au chapitre précédent avec la PANI-HCl, la conductivité électrique de ce type de système laisse apparaître un comportement semi-conducteur, décrit par un modèle de saut à portée variable et régi par le désordre du système.

Cependant, le pouvoir thermoélectrique peut montrer un comportement métallique, résultant d'un transport issu de charges libres. La polyaniline dopée HCl n'est pas une exception parmi les polymères conducteurs à présenter ces deux types de comportements antagonistes. Les polymères conducteurs peuvent montrer une combinaison entre propriétés semi-conductrices et métalliques [76]. Ceci laisse à penser que les propriétés de transport des polymères font intervenir des phénomènes complexes et qui nécessitent une meilleure compréhension de leurs propriétés électroniques.

C'est donc dans cette optique que ce chapitre développe la caractérisation des propriétés électroniques de la polyaniline dopée HCl. Sont présentées ci-après les mesures en température de la susceptibilité magnétique et de la capacité calorifique réalisées sur la polyaniline dopée HCl et synthétisée à 223 K. La combinaison des résultats obtenus avec ces mesures, nous permet ainsi d'identifier la nature des états électroniques du polymère à travers le facteur de WILSON.

III.3.1. Capacité calorifique de la polyaniline dopée HCl

Depuis leur découverte, il existe quelques études qui traitent de la capacité thermique à basse température des polymères conducteurs [218–223].

polymères	γ (mJ · m ⁻¹ · K ⁻²)	$N(E_F)$ (états · eV ⁻¹ · cycle ⁻¹)	ref
PANI-pTSA	5.0	1	[219]
PEDOT-PSSA	1.2	0.2	[219]
PPy-PF6	6.3	0.9	[222]
PPy-pTSA	2.2	0.3	[222]

Tableau III.3.1. – Coefficient de Sommerfeld γ et densité d'états $N(E_F)$ calculés avec C_m de quelques polymères

La chaleur spécifique C_m à basse température peut fournir des informations sur les états électroniques à travers le coefficient de Sommerfeld extrait à basse température. Il a été montré que la PANI-pTSA, le PPy dopé PF6 ou pTSA et le PEDOT-PSSA peuvent présenter des densités d'états finis au niveau de FERMİ comme indiqué dans le tableau III.3.1.

La figure III.3.1 représente la dépendance en température de la capacité calorifique C_m molaire de la polyaniline. La capacité calorifique molaire de l'échantillon a été déterminée en considérant $C_m = C \frac{M_w}{m}$, où C représente la capacité calorifique mesurée, $M_w = 217.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la masse moléculaire de l'unité élémentaire constituée de deux molécules d'aniline et d'un atome de chlore, et m , la masse de l'échantillon.

A température suffisamment basse, on peut s'attendre à ce que la capacité calorifique puisse dépendre de deux contributions, l'une due au réseau C_m^{res} et la seconde due aux électrons de conduction γT , (avec γ , le coefficient de SOMMERFELD), de telle manière à ce que :

$$C_m = \gamma T + \beta T^d \quad (\text{III.3.1})$$

On peut s'attendre à ce que la contribution du réseau puissent dépendre de la dimension d du réseau, $C_m^{res} \propto \beta T^d$. Dans le cas d'un polymère, constitué d'une chaîne unidimensionnelle, cela reviendrait à considérer une contribution de réseau linéaire en température $C_m^{res} \propto \beta T$.

Or, comme le montre la figure III.3.1, à basse température la double échelle logarithmique permet de mettre en évidence que la capacité calorifique varie comme T^d , avec un coefficient

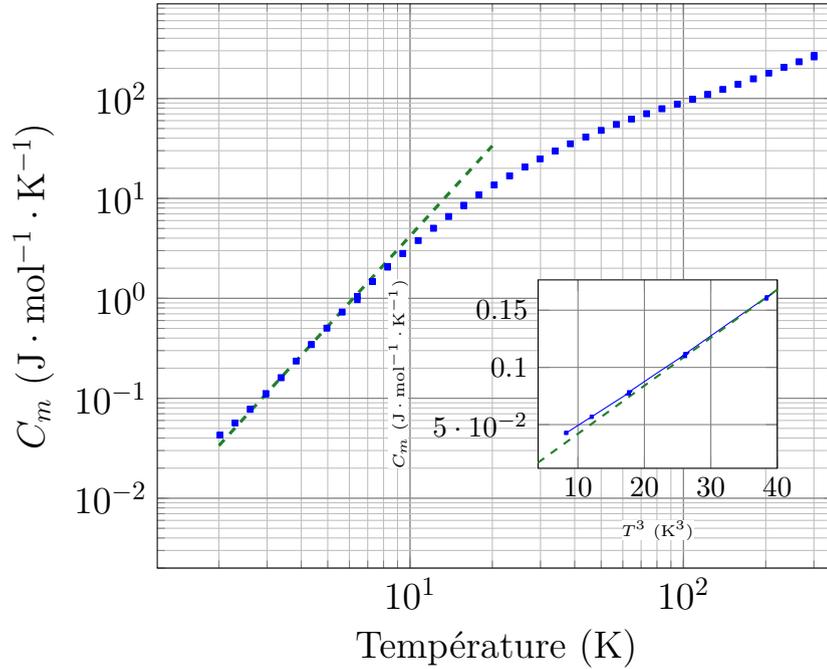


FIGURE III.3.1. – Dépendance en température de la capacité calorifique molaire C_m de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique (synthétisée à 223K), avec la dépendance proportionnelle en T^3 (en vert à basse température) et T (en rouge à haute température)

$d \approx 3$ (en vert sur la figure). En conséquence, une telle variation montre que la dépendance de la capacité calorifique en température est en accord avec une contribution de réseau tridimensionnel. La pente β de cette droite permet ainsi d'évaluer la température de DEBYE, $\beta = \frac{12\pi^4}{5\theta_D^3} k_B N_A = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, donnant ainsi $\theta_D \approx 80 \text{ K}$ [208]. Ce qui pourrait expliquer que la capacité calorifique dévie de son comportement en T^3 aux alentours de 100 K, au delà de laquelle, la capacité calorifique observe une dépendance plus modérée.

Dans le régime à basses températures entre 2 à 3 K, on remarque sur l'encart de la figure III.3.1 où C_m est représentée en fonction de T^3 , que la capacité calorifique semble déviée d'un comportement en T^3 .

La valeur de γ peut être déterminée en extrapolant la courbe de C_m/T en fonction de T^2 lorsque T tend vers zéro. Cette valeur est comprise entre 6 et 10 mJ (voir figure III.3.2). En prenant la valeur moyenne de $\gamma = 8.0 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, le coefficient de SOMMERFELD est proportionnel à la densité d'états au niveau de FERMI $N(E_F)$, $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F)$ (k_B constante de BOLTZMANN), ce qui, avec la valeur du coefficient de SOMMEFELD précédem-

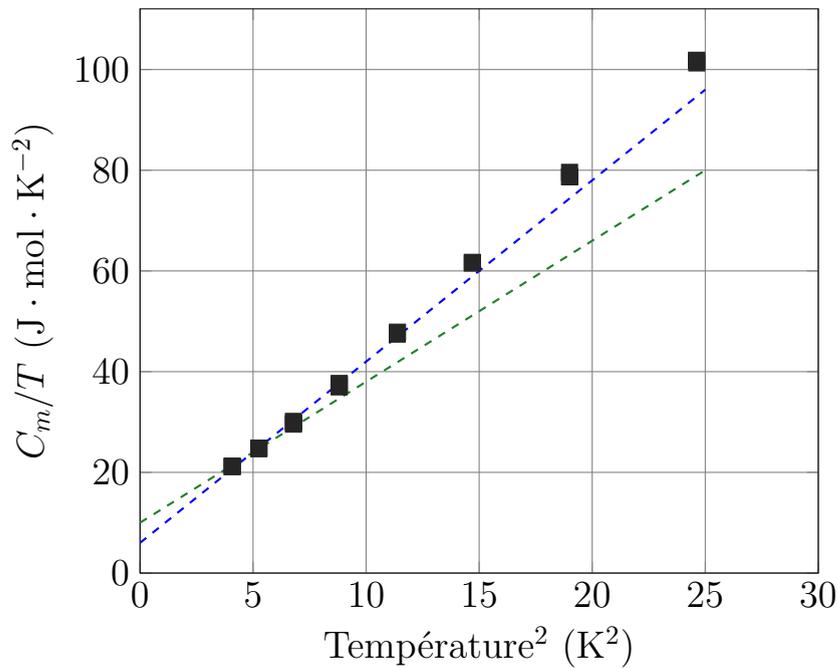


FIGURE III.3.2. – Évolution de C_m/T en fonction de T^2 de la PANI-HCl synthétisée à 223K

ment déterminée, donne une densité d'états correspondante de 3 ± 1 états \cdot eV⁻¹ \cdot 2 cycles⁻¹ pour deux monomères, en accord avec les valeurs de la littérature ~ 3 états \cdot eV⁻¹ \cdot 2 cycles⁻¹ [221].

III.3.2. Susceptibilité magnétique de la polyaniline dopée HCl

Beaucoup d'efforts ont été fournis afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques des polymères conducteurs. Puisque la susceptibilité magnétique peut fournir des informations sur le type d'états électroniques, ces types de mesures ont été largement utilisés pour étudier les polymères conducteurs, et en particulier la polyaniline, depuis leur découverte [135, 142, 224–226].

Généralement, la dépendance en température de la susceptibilité magnétique peut être décrite par trois composantes : les contributions diamagnétiques et paramagnétiques de PAULI indépendantes de la température, et une contribution de type CURIE (voir équation (III.3.2)).

JINDER *et al.* ont constaté que la polyaniline dopée au HCl présente une susceptibilité de

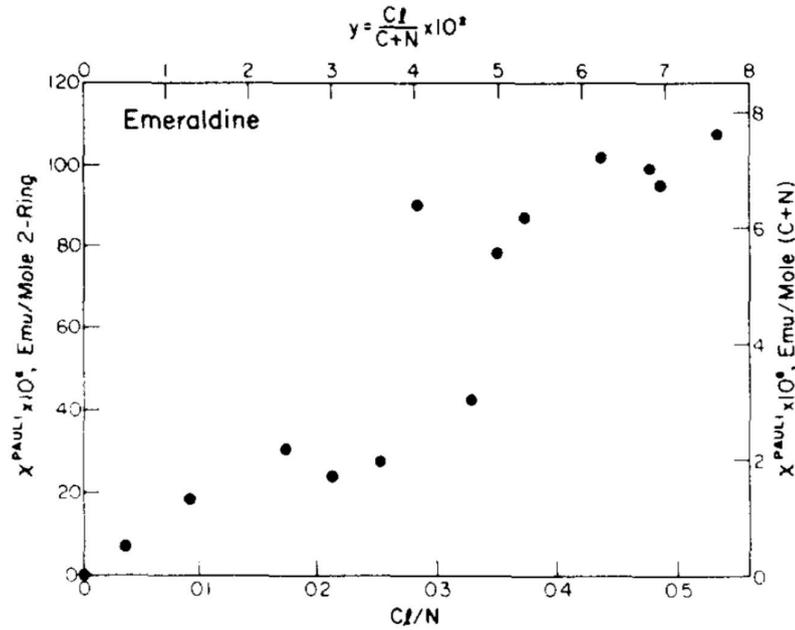


FIGURE III.3.3. – Evolution de χ_{Pauli} en fonction du taux de dopage de la PANI-HCl (D'Après [135])

Pauli proportionnelle au degré de protonation et atteignant $1 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-2}$ quand le polymère est optimalement dopé [135] (figure III.3.3).

En revanche, RAGHUNATHAN *et al.* ont reporté une diminution de la susceptibilité de la PANI-pTSA d'un ordre de grandeur avec l'augmentation de la concentration de dopants et un comportement similaire a été observé pour la PANI dopée à l'acide naphthalènesulfonique (NSA) [227, 228]. Au vu des résultats contradictoires, des modèles alternatifs, tels que des couples de spins couplés aléatoirement, ont été proposés pour expliquer le comportement en température de χ [226].

Afin d'obtenir de plus amples informations sur la nature des états électroniques de la polyaniline dopée HCl synthétisée à 223K, la dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la polyaniline a été représentée sur la figure III.3.4.

Cette dernière présente une forte décroissance en fonction de la température et devient quasiment constante après 100 K. Le comportement en température de la susceptibilité magnétique χ est alors décrit par [135] :

$$\chi(T) = \chi_{Curie}(T) + \chi_{Pauli} + \chi_{dia} \quad (\text{III.3.2})$$

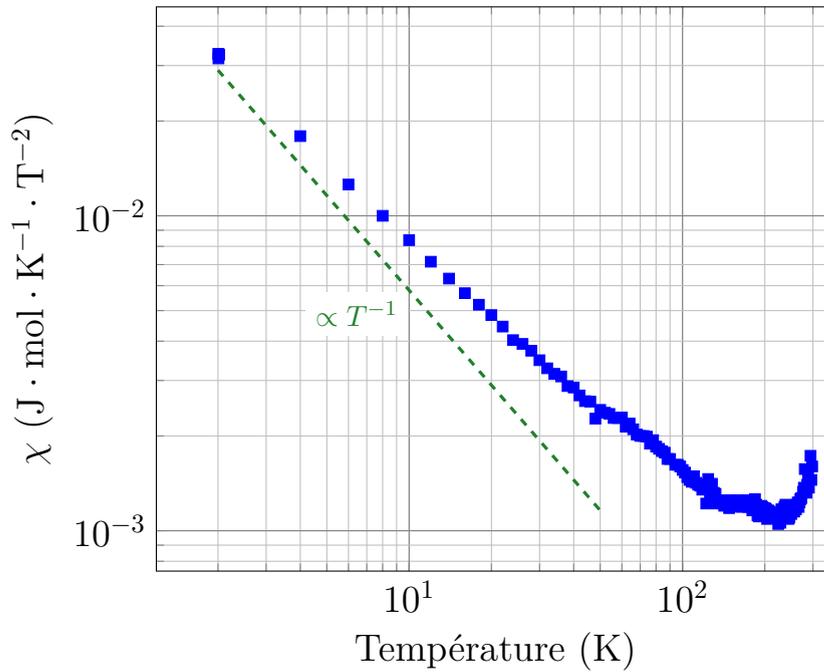


FIGURE III.3.4. – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique (synthétisée à 223K)

Où, $\chi_{Curie}(T)$ représente la susceptibilité de CURIE, χ_{Pauli} représente la susceptibilité de PAULI et χ_{dia} , la contribution diamagnétique de l'échantillon, ces deux dernières contributions étant indépendantes de la température.

Comme on peut le voir sur la figure III.3.4, au dessus de 100 K, la susceptibilité magnétique mesurée devient quasiment indépendante de la température et égale $\chi_0 = 1.2 \pm 0.2 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-2}$.

Cette contribution χ_0 est généralement interprétée comme étant due aux contributions paramagnétique χ_{Pauli} des électrons de conduction et diamagnétique χ_{dia} des atomes et ions constituant le polymère, $\chi_0 = \chi_{Pauli} + \chi_{dia}$. En utilisant la table de PASCAL la contribution diamagnétique peut être évaluée, en considérant que le polymère est optimalement dopé, donnant alors $\chi_{dia} = -1.42 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-2}$ (tableau III.3.2). Cette estimation est en accord avec la littérature, la susceptibilité magnétique de la PANI dédopée ayant été évaluée à $-1.06 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-2}$ et celle de l'ion chlorure étant de $-0.23 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-2}$ [135, 229].

Avec la valeur précédemment évaluée de la susceptibilité $\chi_0 = 1.2 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-2}$, dans le cas où l'on ne considérerait qu'une seule contribution des électrons de conduction donnant

élément	nombres	χ_{dia} mJ · mol ⁻¹ · T ⁻²
C_{arom}	12	$-6.240 \cdot 10^{-2}$
benzène	2	$-1.400 \cdot 10^{-2}$
N	2	$-5.570 \cdot 10^{-2}$
Cl^-	1	$-2.340 \cdot 10^{-1}$
H	10	$-2.930 \cdot 10^{-2}$
	total	-1.415

Tableau III.3.2. – Calcul de la susceptibilité diamagnétique de la PANI-HCl (unité élémentaire à deux cycles et dopage à 50%)

lieu à une susceptibilité paramagnétique $\chi_{Pauli} = \mu_B^2 N(E_F)$ (μ_B le magnéton de BOHR), la densité d'états au niveau de FERMIS $N(E_F)$, serait de $N(E_F)^0 = 3.8 \pm 0.6 \text{ états} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot 2 \text{ cycles}^{-1}$. Cependant, elle peut également être corrigée en tenant compte de la contribution diamagnétique du polymère, auquel cas après correction avec la susceptibilité diamagnétique la densité d'état serait de $N(E_F)^{cor} = 8.2 \pm 0.6 \text{ états} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot 2 \text{ cycles}^{-1}$.

Le comportement de la susceptibilité magnétique en dessous de 100 K, présente une forte décroissance en température. On peut s'attendre à ce que cette forte décroissance de la susceptibilité à basse température suive la loi de CURIE, $\chi_{Curie} \propto 1/T$. Cependant, la susceptibilité magnétique mesurée dévie d'une simple loi de CURIE laquelle est représentée en vert sur la figure III.3.4. En rappelant l'équation III.3.2, si $\chi_0 = \chi_{dia} + \chi_{Pauli} \neq 0$, alors la susceptibilité mesurée devrait tendre vers une valeur finie χ_0 lorsque $T \rightarrow \infty$. La susceptibilité($\chi - \chi_0$) à laquelle est soustrait la contribution constante $\chi_0 = 1.2 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-2}$ est représentée en figure III.3.5.

On peut alors s'apercevoir sur la figure III.3.5 que cette susceptibilité retrouve une dépendance en température de type CURIE en $\chi \propto C/T$ (en vert sur la figure) pour des températures inférieures à 100 K, avec $C = 6.62 \pm 0.01 \cdot 10^{-2} \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{K}$.

De plus en utilisant la formule usuelle de la susceptibilité magnétique de CURIE $\chi_{curie} = \delta N_a \mu_B^2 / k_B T$, on peut en déduire le taux de spins localisés par unité élémentaire, $\delta = 1.8$

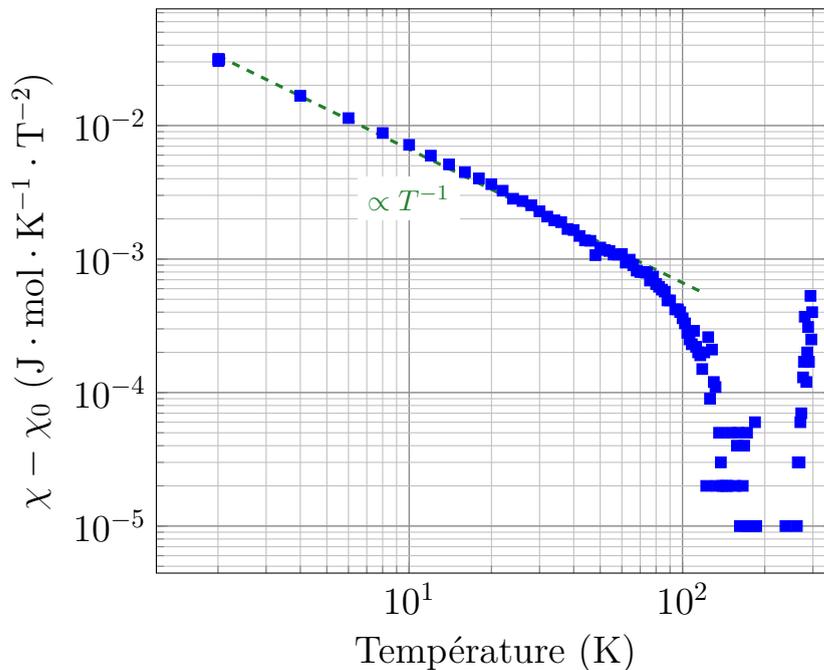


FIGURE III.3.5. – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique $\chi - \chi_0$ (avec $\chi_0 = 1.2 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-2}$) de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique synthétisée à 223K

% (N_a nombre d'AVOGADRO, k_B constante de BOLTZMANN). La fraction de spin localisé évaluée est en accord avec la littérature, qui est en général de quelques pourcents dans PANI-HCl [142, 230].

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la polyaniline dopée HCl révèle donc deux types de comportements. En dessous de 100 K une petite quantité de spins est localisé principalement, alors que la majorité d'entre eux semble délocalisée, menant à une contribution paramagnétique constante de type PAULI [142, 230].

Ce comportement est généralement interprété comme étant dû à une interaction de type COULOMB [231]. Lorsque l'on considère un électron dans un état localisé et d'énergie E_n , alors l'énergie du second électron du même état est $E_n - U_{eff}$ [232]. Si la température est faible devant l'énergie d'interaction de COULOMB U_{eff} , les états près de l'énergie de FERMİ ne sont alors occupés que par un seul électron. Dans ce cas la fraction N_s de ces spins localisés mène à une susceptibilité magnétique de CURIE $\chi_{Curie} = N_s \mu_b^2 / k_B T$. En revanche, lorsque la température est suffisante ($k_B T \gg E_n$) les états près du niveau de FERMİ deviennent occupés par deux électrons et la susceptibilité paramagnétique de PAULI,

indépendante en température, est prédominante.

Comme on peut le voir sur la figure III.3.5, le cross-over de la susceptibilité entre le comportement de type CURIE $\propto 1/T$ et le comportement de PAULI s'effectue à une température de 100–120 K. Le cross-over entre ces deux types de comportements intervient à une température $T^* \approx 110$ K. Si l'on admet que cette température correspond à la transition entre ces comportements $k_B T^* = U_{eff}$ et le nombre relatif d'états localisés doit alors être $\delta = \frac{1}{2} U_{eff} N(E_F) = 1.8\%$ [231]. Ceci correspond alors à une densité d'états au niveau de FERMI de $N(E_F) \approx 3.8 \text{ états} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot 2 \text{ cycles}$, proche de celle calculée avec le coefficient de SOMMERFELD.

Dans l'hypothèse où $N(E_F) \sim 3.8 \text{ états} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot 2 \text{ cycles}^{-1}$, correspondrait à la densité d'états du matériau, il existerait donc un phénomène qui renforcerait sa susceptibilité magnétique de PAULI. Tant que la théorie des liquides de Fermi peut être considérée, la susceptibilité de PAULI peut être renormalisée par la masse effective électronique m^* , telle que $N(E_F) \propto m^* N^0(E_F)$, $N^0(E_F)$ étant la densité d'états des électrons libres [233]. Par conséquent, une telle augmentation de la susceptibilité de PAULI peut être due à la masse effective électronique. En prenant les valeurs précédentes, $N(E_F)^{cor} = 8.2 \text{ états} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot 2 \text{ cycles}^{-1}$ et $N(E_F) = 3.8 \text{ états} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot 2 \text{ cycles}^{-1}$, la masse effective peut être évaluée, $m^* = N(E_F)^{cor} / N^0(E_F) \approx 2.2 m_e$, avec m_e la masse des électrons libres. De façon surprenante, la valeur évaluée de $m^* = 2.2 m_e$ est assez proche de celle de la PANI-CSA, étant de $m^* = 2 m_e$ [234].

III.3.3. Rapport de Wilson

Les relations mentionnées précédemment comme le coefficient de SOMMERFELD γ et la susceptibilité de PAULI χ_{Pauli} permettent de définir le rapport de WILSON R_w sans dimension.

$$R_w = \frac{\pi^2 \mu_B^2 \chi_{Pauli}}{3 k_B^2 \gamma}$$

Dans le cas du modèle des électrons libres, comme $\chi_{Pauli} = \mu_B^2 N(E_F)$ et $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F)$, il résulte $R_w^0 = 1$. Mais elle peut toutefois atteindre des valeurs plus élevées lorsque les quasi-particules interagissent fortement. Le rapport de WILSON permet ainsi de "quantifier" les différentes interactions électroniques [235].

En utilisant le coefficient de SOMMERFELD précédemment déterminé $\gamma = 8 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$, la dépendance en température du coefficient de WILSON $R_w = \frac{\pi^2 k_B^2 \chi}{3 \mu_B^2 \gamma}$ est présentée sur la figure III.3.6.

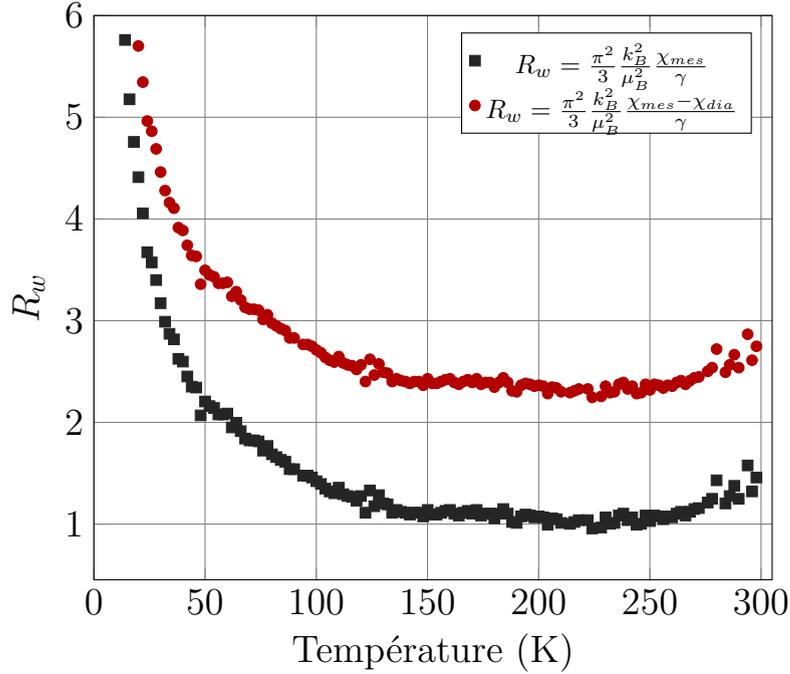


FIGURE III.3.6. – Dépendance en température du coefficient de WILSON $R_w = \frac{\pi^2 k_B^2 \chi}{3 \mu_B^2 \gamma}$ (avec $\gamma = 8 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)

La susceptibilité de PAULI χ_{Pauli}^{int} , pour des quasi-particules de masse $m^* = \tilde{m} m_e$ (m_e masse de l'électron libre) et en interaction (de potentiel U) est alors donnée par la relation de STONER [233] :

$$\frac{\chi_{pauli}^{int}}{\chi_0} = \frac{\tilde{m}}{(1 - \frac{1}{2} N_0(E_F) U)} \quad (\text{III.3.3})$$

Comme la densité d'états effective $N^*(E_F)$ au niveau de FERMÍ d'une quasi particule est proportionnelle à sa masse effective $N^*(E_F) \propto \tilde{m} N_0(E_F)$ ($N_0(E_F)$: densité d'états au niveau de FERMÍ d'un gaz d'électron libre), alors le rapport de WILSON reste invariant vis à vis de la masse effective de la quasi particule ($R_w \propto \frac{\tilde{m} \chi_0}{\tilde{m} \gamma_0} \rightarrow \frac{\chi_0}{\gamma_0}$). Cependant, sous cette condition le rapport de WILSON est alors :

$$R_w = \frac{\pi^2 k_B^2 \chi_0}{3 \mu_B^2 \gamma_0} \frac{1}{(1 - \frac{1}{2} N_0(E_F) U)} \quad (\text{III.3.4})$$

$$= \frac{1}{(1 - \frac{1}{2} N_0(E_F) U)} \quad (\text{III.3.5})$$

Cette relation fait partie de la théorie de LANDAU des liquides de FERMI, avec comme paramètre de LANDAU $F_0^a = -\frac{1}{2} N_0(E_F) U$. Un système sans interaction est donc caractérisé par un paramètre $F_0^a = 0$, alors que si les quasi-particules sont soumis à un potentiel suffisamment grand $F_0^a \gtrsim 1$, le système est soumis à une instabilité ferromagnétique [236].

Comme le montre la figure III.3.6, le rapport de WILSON observe une forte décroissance à basse température pour atteindre une valeur quasi-constante au-delà 100 K. Si l'on omet de tenir compte de la susceptibilité diamagnétique cette valeur serait de ≈ 1 , valeur correspondante au modèle de l'électron libre. En revanche, en tenant compte de la susceptibilité diamagnétique, le rapport de WILSON tendrait vers ≈ 2.4 au-delà 100 K.

Le rapport de WILSON calculé se situe entre 1 et 2.4 au-dessus de 100K. De telles valeurs de ce rapport révèlent qu'au-dessus de cette température les états électroniques peuvent être décrits dans un modèle d'électrons libres, au vu des valeurs proches avec ce modèle .

III.3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des propriétés magnétiques et calorifiques de la polyaniline dopée HCl synthétisée à 223 K, via des mesures en température de sa susceptibilité magnétique et de sa chaleur spécifique.

La mesure de dépendance en température de chaleur spécifique C_m présente une contribution électronique à basse température par le biais du coefficient des Sommerfeld, γ , due à une densité d'états électroniques finie au niveau de FERMI.

L'analyse du comportement en température de la susceptibilité magnétique du polymère a permis de mettre en évidence deux types de comportement. La localisation de quelques pourcents de spins à basse température induit un comportement de type CURIE, alors qu'à plus haute température la susceptibilité magnétique révèle un comportement constant en

température de type PAULI, χ_{Pauli} .

La combinaison du coefficient de SOMMERFELD γ et de la susceptibilité de PAULI χ_{Pauli} par le biais du rapport de WILSON R_w montre que la valeur universelle du modèle d'électrons libres $R_w = 1$ peut être atteinte au-dessus de 100K. Par conséquent, cette valeur prône en faveur de porteurs de charges libres et démontre le caractère métallique des états électroniques de la PANI-HCl synthétisée à 223K.

III.4. Conclusion de la partie

Nous avons vu tout au long de cette partie, les propriétés électroniques de la polyaniline dopée HCl, en réalisant des mesures en température de différents coefficients de transport ainsi que ses propriétés magnétiques et calorifiques.

Nous nous sommes intéressés ainsi aux différents facteurs durant la synthèse et la réalisation des échantillons, influençant les propriétés de transport de la polyaniline dopée HCl.

Les différentes mesures en température des coefficients de transport ainsi que l'analyse de leurs variations vis-à-vis de la pression de pastillage ou de la température de polymérisation, ont permis de mettre en relation leur dépendance via des coefficients microscopiques.

La dépendance en température des conductivités électriques peut être décrite par un modèle de saut à portée variable quasi-unidimensionnel, et adopte ainsi un comportement semi-conducteur. Cependant, le pouvoir thermoélectrique peut montrer un comportement métallique, linéaire en température, pouvant paraître antagoniste à la conductivité électrique.

Le comportement en température de la conductivité électrique peut être expliqué dans le cadre de la transition métal-isolant d'ANDERSON des métaux désordonnés. Nous avons ainsi également pu mettre en évidence une longueur caractéristique, λ , liée à la structure même du polymère, pouvant être reliée à la transition métal isolant et à la conductivité intrinsèque du polymère à faible désordre.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des propriétés magnétiques et calorifiques de la polyaniline dopée HCl synthétisée à 223K, via des mesures en température de sa susceptibilité magnétique et de sa chaleur spécifique.

La chaleur spécifique du polymère laisse apparaître une contribution électronique par le

biais du coefficient de SOMMERFELD, γ .

La mesure de la susceptibilité magnétique du polymère laisse apparaître deux types de comportement. Le premier est dû à la localisation de quelques pourcents de spins à basse température, alors qu'à plus haute température la susceptibilité magnétique révèle un comportement constant en température de type PAULI, χ_{Pauli} , principalement dû aux électrons de conduction. La combinaison de ces deux constantes par le biais du rapport de WILSON, permet de démontrer le caractère métallique du polymère.

Quatrième partie

Études des propriétés électroniques de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique

Jusqu'à présent, nous avons étudié les propriétés de la polyaniline dopée HCl soit sur ses propriétés de transport, soit sur ses propriétés magnétiques et calorimétriques. Les propriétés de transport de la PANI-HCl montrent à la fois un comportement métallique et semi-conducteur dans la dépendance en température de la conductivité électrique et du coefficient de SEEBECK.

Concernant la conductivité électrique, nous avons vu que cette dernière peut être interprétée grâce au modèle d'ANDERSON. Celui-ci explique la transition de comportement métallique et semi-conducteur d'un système comme étant dû à la localisation des charges avec le désordre.

De plus, l'association de ses propriétés magnétiques et calorimétriques à travers le coefficient de WILSON montre des charges libres.

Afin d'étudier les propriétés de la polyaniline vis-à-vis du taux de dopage et du désordre, nous avons choisi d'étudier la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique. L'utilisation de ce dopant spécifique permet ainsi de faire varier le taux de dopage et d'accroître la conductivité de la polyaniline en comparaison du dopage HCl.

Dans ce cadre, nous présenterons d'abord les propriétés physico-chimiques du polymère, telles que sa morphologie, sa densité et sa cristallinité en fonction de son taux de dopage. Ensuite, nous verrons les propriétés de transport thermique du polymère et leurs corrélations avec son taux de dopage. Finalement, nous discuterons des propriétés calorimétriques de la polyaniline et de leur dépendance avec le taux de dopage à l'acide camphresulfonique.

IV.1. Caractérisations physico-chimiques

Pour cette étude, nous avons préparé des échantillons de PANI dopés à l'acide camphresulfonique à différents taux de dopage allant de 30 à 90% (en mole par unité élémentaire). Pour cela, nous avons préparé des échantillons à partir de PANI HCl synthétisés à 223 K en présence de LiCl (voir chapitre II.1.2 p 95). Ces échantillons ont été dédopés puis spécifiquement re-dopés avec une masse définie de CSA permettant le contrôle du taux de dopage. Nous allons ainsi présenter les différentes caractérisations réalisées sur ces échantillons dans ce chapitre.

IV.1.1. Caractérisations par spectroscopie IR

Afin de vérifier la composition de nos échantillons, la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique sous forme de poudre a été caractérisée par spectroscopie infrarouge.

La figure IV.1.1 représente les différents spectres infrarouges en transmission de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique en fonction de son taux de dopage. Sur la figure, est également représentée le spectre de la polyaniline dédopée, synthétisé à 223K en présence de chlorure de lithium, afin de pouvoir comparer les différents spectres.

Les spectres de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique montrent principalement 8 pics caractéristiques. Les pics centrés aux alentours de 1550 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} sont associés respectivement à la vibration de la liaison C=C quinoïdique (Q) et benzénique (B). Le pic centré à 1280 cm^{-1} correspond à l'étirement des liaisons C-N quinoïdique. Celui situé à 1210 cm^{-1} correspond aux liaisons C-N⁺ benzénique, il peut être également attribué au dopage du polymère [154, 177, 178]. On peut également remarquer la présence de pics caractéristiques des liaisons C = O (à 1725 cm^{-1}). De plus, les bandes à 820 et 1030 cm^{-1}

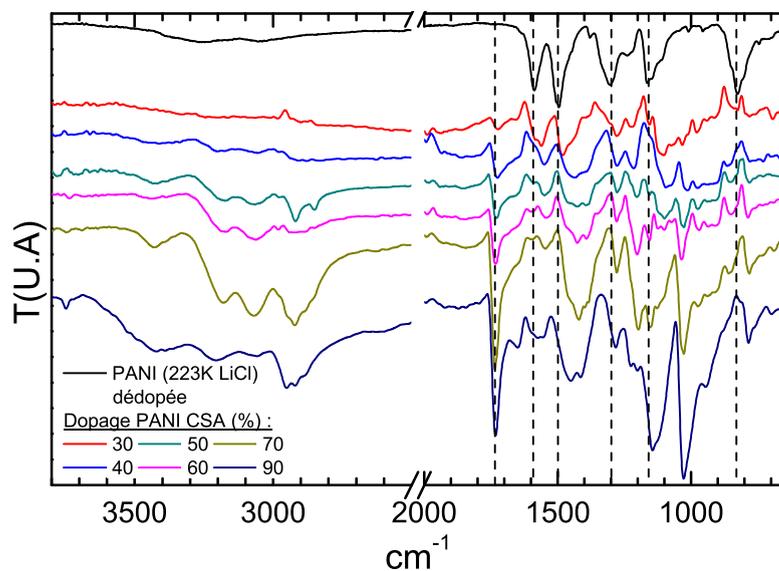


FIGURE IV.1.1. – Spectre IR de la PANI en fonction de son taux de dopage à l'acide camphresulfonique (30,40,50,60,70 et 90 %) et comparaison avec celui la PANI dédopée ($T_{polym}=223K$) utilisée pour le dopage

relatives au groupement sulfonate confirment ainsi la présence du dopant [237,238].

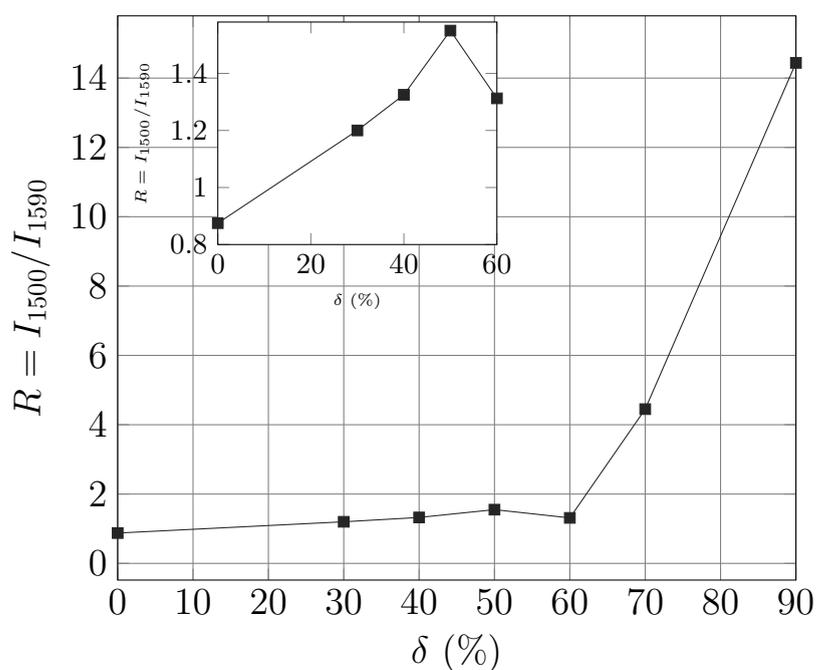


FIGURE IV.1.2. – Rapport d'intensité entre les pics à 1500 et 1590 cm^{-1} en fonction de la du taux de dopage de la polyaniline à l'acide camphresulfonique (dédopée :0% et 30, 40, 50, 60, 70, 90%)

Comme nous l'avons évoqué précédemment dans le chapitre III.1 p. 109, le rapport d'intensité entre les bandes centrées à environ 1550 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} , respectivement attri-

buées aux vibrations des structures quinoïdiques et benzéniques, $R = \frac{I_{1500}}{I_{1590}}$ permet d'évaluer le taux d'oxydation du polymère [182,183]. Ce rapport R est représenté en fonction du taux de dopage de la polyaniline en figure IV.1.2.

Nous pouvons noter un accroissement modéré du rapport R d'une valeur de 0.9 lorsque la PANI est dédopée jusqu'à atteindre 1.6 à 50% de taux dopage. Après 60% ce rapport augmente rapidement et atteint une valeur de 14 à 90% de taux de dopage. R est optimum à 50% de taux de dopage comme pour HCl si ce n'est que la valeur est différente de 1 [182,183].

IV.1.2. Caractérisations DRX

Les diffractogrammes de la PANI-CSA sont composés généralement de trois pics centrés $2\theta=15, 20, 25^\circ$ (voir Figure IV.1.3). LUŽNY *et al.* ont proposés deux modèles pour interpréter les diffractogrammes de la polyaniline dopée par le CSA [239]. Le premier est un modèle basé sur une structure triclinique, de paramètres $\alpha=105^\circ$, $\beta=114^\circ$, $\gamma=155^\circ$, $a=13.8$, $b=8.5$ et $c=21.5 \text{ \AA}$. Le second modèle est basé sur une structure monoclinique dérivée de la structure triclinique.

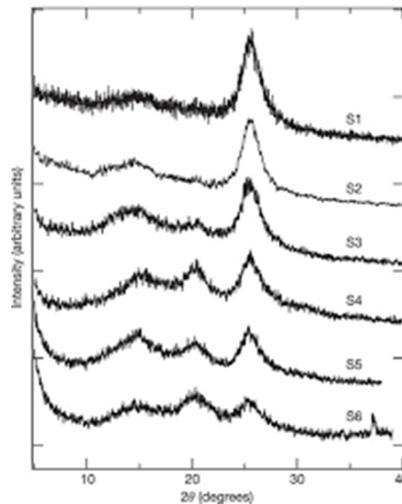


FIGURE IV.1.3. – Diffractogrammes de la PANI-CSA réalisés selon plusieurs méthodes de synthèse (S1-S6) (D'après [72])

La figure IV.1.4 représente les diffractogrammes obtenus sur la poudre de polyaniline dopée CSA à différents taux de dopage (30, 40, 50, 60, 70 et 90%).

Les diffractogrammes présentent trois larges pics centrés en $2\theta=15, 20$ et 25° . Le pic

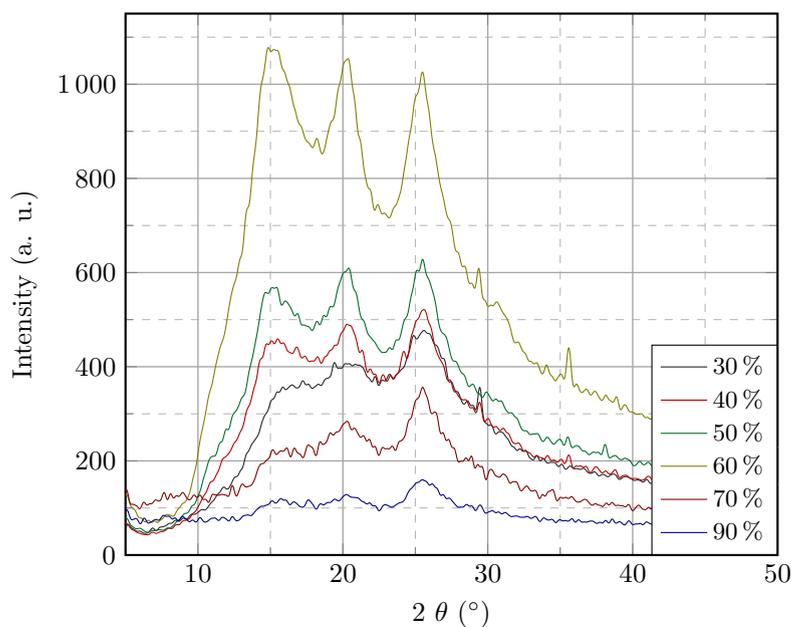


FIGURE IV.1.4. – Diffractogrammes de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage (30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

centré à $2\theta=25^\circ$, est généralement attribué à la distance inter-chaînes avec une longueur correspondante de 3.5 \AA , alors que le pic à $2\theta=15^\circ$ correspond à une longueur inter-réticulaire de 5.9 \AA est attribué à la longueur du motif élémentaire [239, 240].

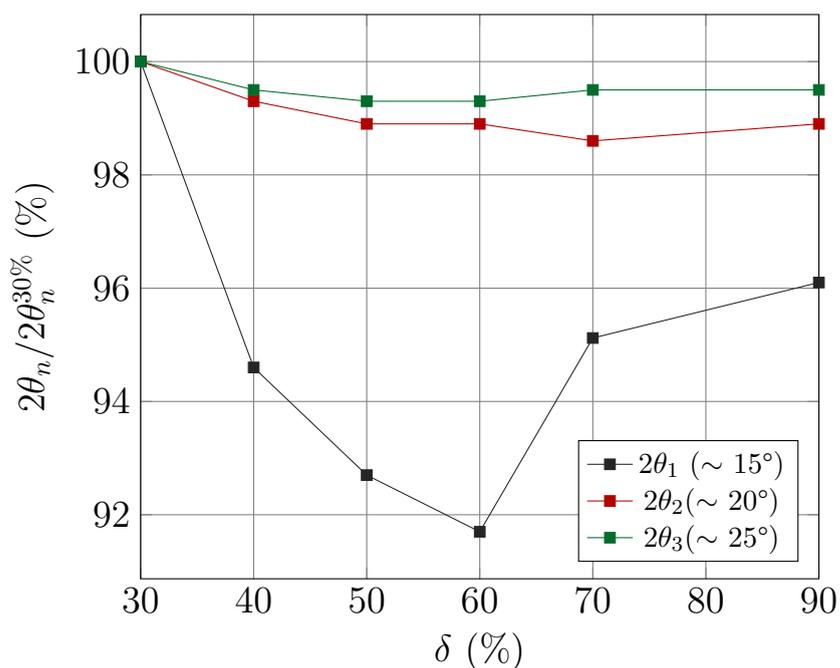


FIGURE IV.1.5. – Évolution des pics DRX en fonction du taux de dopage de la polyaniline à l'acide camphresulfonique (30, 40, 50, 60, 70, 90%)

La figure IV.1.5 représente l'évolution de la position des pics DRX en fonction du taux de dopage de la polyaniline, chaque position est normalisée par rapport à sa valeur à 30%. On observe ainsi que les deuxième et troisième pics ($2\theta_2=20$ et $2\theta_3=25^\circ$) montrent une faible décroissance en fonction du dopage, de l'ordre de 1 à 2%. Le pic centré à $2\theta_1=15^\circ$ décroît plus rapidement jusqu'à 60% de taux de dopage, pour augmenter à plus fort taux de dopage. Comme il est associé à la longueur du motif élémentaire et sa variation peut être due à l'angle entre les cycles et l'azote ($C_6 - N - C_6$), qui serait plus obtus à 60% [241].

Les diffractogrammes, présentés sur la figure IV.1.4, montrent une augmentation de l'intensité des pics situés à $2\theta = 15$ et 20° lorsque le dopage augmente jusqu'à 60%. Au-delà de ce taux de dopage, ces deux pics semblent diminuer en intensité.

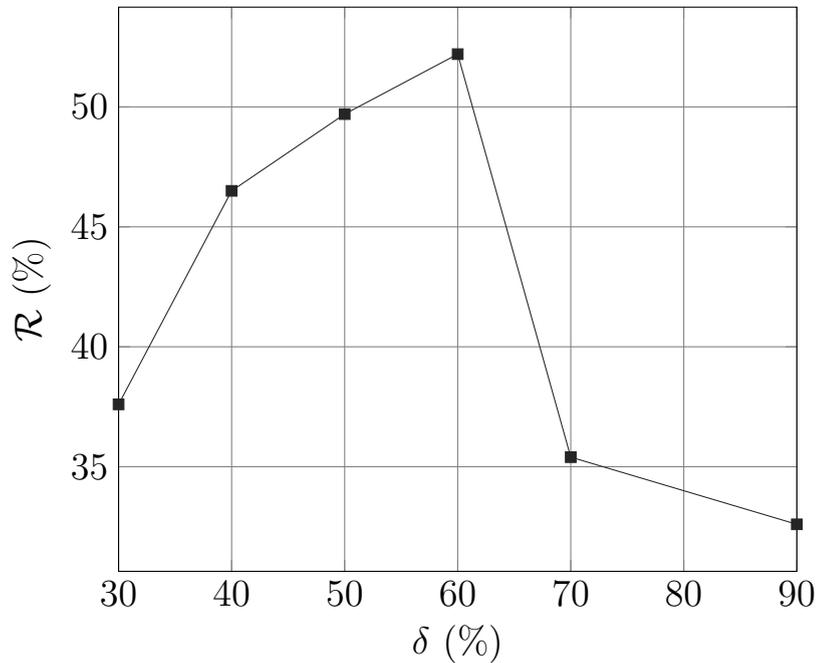


FIGURE IV.1.6. – Évolution de l'indice de résolution en fonction du taux de dopage de la polyaniline à l'acide camphresulfonique (30, 40, 50, 60, 70, 90%)

Afin d'illustrer la variation du taux de cristallinité du polymère avec son dopage, on peut définir l'indice de résolution $\mathcal{R} = 1 - \frac{m_1+2m_2}{h_1+h_2+h_3}$ pour refléter sa cristallinité, $h_{1/2/3}$ étant la hauteur des premier, deuxième et troisième pics cristallins et $m_{1/2}$ étant les minima entre les pics [238, 242, 243]. Comme on voit sur la figure IV.1.6, \mathcal{R} est ainsi maximal à 60% de dopage, ceci suggère que la polyaniline présente une meilleure cristallinité (ou des régions plus ordonnées) à un taux de dopage d'environ 60%.

IV.1.3. Mesures des masses volumiques

La figure IV.1.7 représente l'évolution de la masse volumique ρ en fonction de son taux de dopage (30, 40, 50, 60, 70 et 90%) et pastillée à la même pression (1.109 GPa).

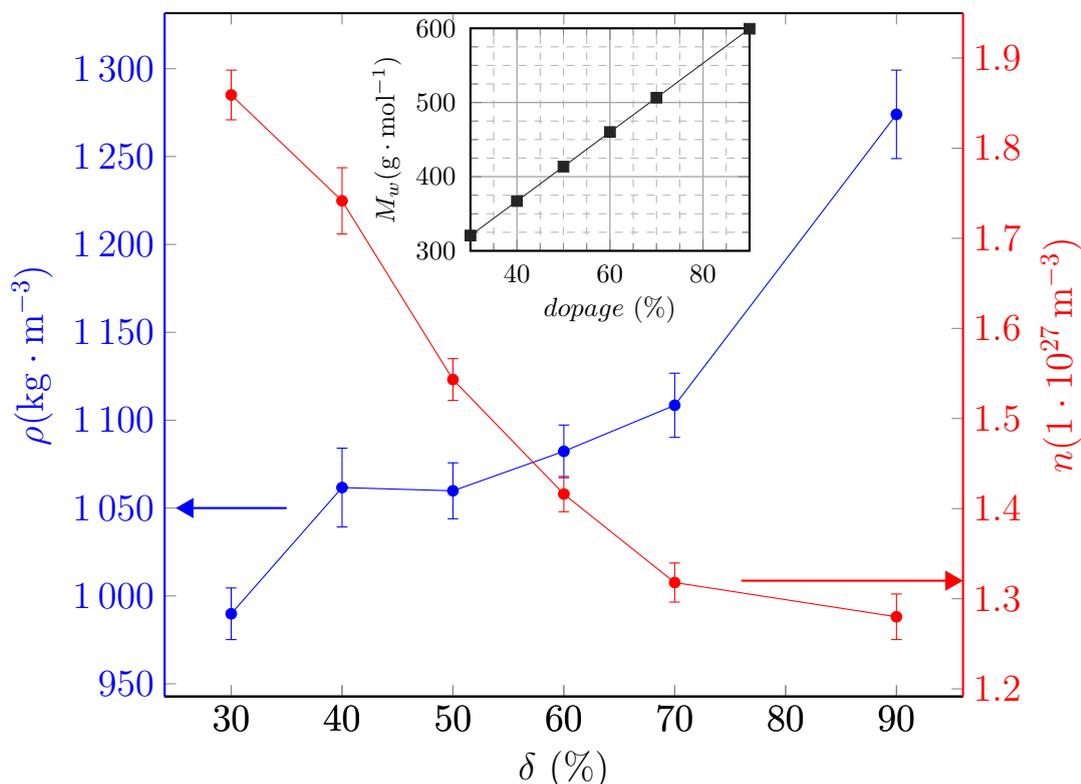


FIGURE IV.1.7. – Évolution de la masse volumique ρ et de la densité d'unité élémentaire n de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage (30, 40, 50, 60, 70 et 90%) et pastillée à la même pression (1.109 GPa)

La masse volumique de la polyaniline dopée croit lorsque son taux de dopage théorique augmente passant de 980 à 1300 kg·m⁻³ à 90%, ce qui est consistant avec l'augmentation du taux de dopage mais reste proche de celle de la PANI-HCl (voir chapitre III.1 p.109) [195]. Afin d'expliquer cela, on peut faire l'hypothèse que la masse moyenne par unité élémentaire augmente au cause de l'insertion des ions camphresulfonates lors du dopage. Ainsi, on peut calculer une densité d'unité élémentaire (n) en considérant une masse moléculaire de $M_w = M_w^{pani} + \delta/50M_w^{csa}$ (avec $M_w^{ani} = 181.3$ et $M_w^{CSA}=232.3$ g·mol⁻¹) pour l'unité élémentaire associée à deux cycles (voir encart de la figure III.1.11) :

$$n = \rho \frac{N_a}{M_w} \quad N_a : \text{nombre d'AVOGADRO} \quad (\text{IV.1.1})$$

Comme illustré par la figure IV.1.7, au delà de l'augmentation de la masse moyenne de l'unité élémentaire, l'augmentation de la masse volumique s'accompagne également d'une diminution de la densité d'unité élémentaire n avec l'augmentation du dopage passant de 1.9 à $1.3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ entre 30 et 90%. L'insertion des ions entre les chaînes polymères augmente ainsi le volume moyen de l'unité élémentaire et se traduit donc par une diminution de cette densité n .

IV.1.4. Conclusion

Après avoir réalisé plusieurs échantillons de polyaniline dopés à l'acide camphresulfonique avec différents taux de dopage allant de 30 à 90%. Nous avons caractérisé ces polymères par spectroscopie IR, diffraction des RX et calculé la masse volumique du polymère. Nous avons ainsi pu confirmer grâce aux analyses par spectroscopie infra-rouge le dopage du polymère. Nous nous sommes également intéressés à regarder l'influence du taux de dopage à l'acide camphresulfonique de la polyaniline sur ses propriétés structurales, grâce à la diffraction des RX et du calcul de la densité du polymère. Ces analyses ont montré que le taux de cristallinité du polymère était maximal à un taux de dopage avoisinant 60%.

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés thermoélectriques de la polyaniline en regardant l'influence du taux de dopage à l'acide camphresulfonique.

IV.2. Étude des propriétés thermoélectriques de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique

Le dopage de la polyaniline par le camphresulfonate /méta-crésol confère au polymère des propriétés métalliques qui peuvent être observées à travers le comportement en température de sa conductivité électrique σ ou son coefficient SEEBECK α . Si la synthèse du polymère est optimisée, le comportement métallique de la conductivité électrique ($\partial\rho/\partial T > 0$) du polymère peut être mesuré jusqu'à basse température comme l'ont étudié LEE *et al.* et illustré par la figure IV.2.1 [72, 80, 138]. Ce type de comportement est interprété par le fait que la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique pourrait être assimilée à un métal désordonné près de la transition métal-isolant d'ANDERSON [138, 141, 199].

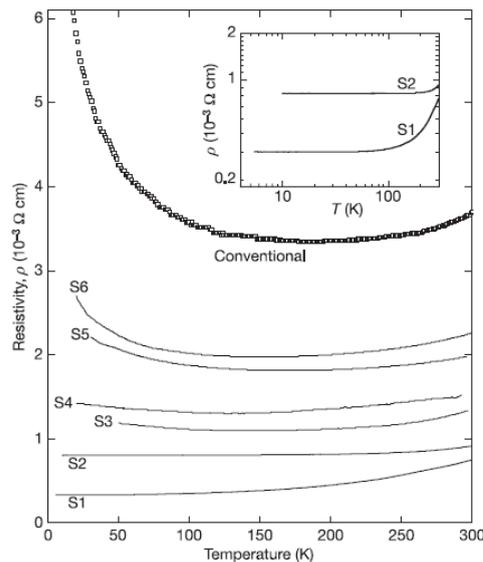


FIGURE IV.2.1. – Dépendance en température de la résistivité électrique ($\sigma = 1/\rho$) de la PANI-CSA préparée selon différentes méthodes de synthèse (S1 à S6) et montrant un comportement métallique ($\partial\rho/\partial T > 0$) [72]

Le taux de dopage de la PANI-CSA peut être ajusté en modifiant la concentration d'acide

camphresulfonique et la conductivité électrique du polymère présente un maximum lorsque son taux d'oxydation atteint 50-60%, qui est généralement interprété comme étant son taux de dopage maximum (figure IV.2.2) [95, 172, 244].

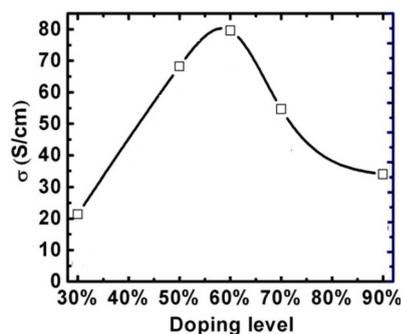


FIGURE IV.2.2. – Dépendance de la conductivité électrique à 300K de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage (D'après [95])

Les travaux réalisés sur l'influence du taux de dopage de la polyaniline par le camphresulfonate, sont présentés ci-après. La quantité d'acide camphresulfonique a été ajustée pour obtenir le taux de dopage désiré, correspondant à un taux d'oxydation de 30, 40, 50, 60, 70 et 90%, selon le protocole de HOLLAND [172].

IV.2.1. Conductivités électriques

La figure IV.2.3 représente les mesures de conductivités électriques effectuées entre 2 et 300 K de la polyaniline dopée à 30, 40, 50, 60, 70 et 90% par l'acide camphresulfonique .

A un dopage de 30%, la conductivité à 300K (σ_{300K}) reste du même ordre de grandeur que celle obtenue pour la PANI-HCl avec une valeur de $8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (voir chap. III.2 p. 127). Avec l'augmentation du taux de dopage, σ_{300K} montre une forte augmentation et atteint un maximum de $120 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à un taux de 50%. A des taux de dopage supérieurs, σ_{300K} présente une faible diminution et atteint ainsi $112 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 90%. Les conductivités électriques mesurées sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature bien qu'elles soient inférieures à celles mesurées sur films minces comme le montre la figure IV.2.4 [95, 141, 172, 244].

Afin de simplifier la comparaison entre les différents comportements en température des conductivités électriques, celles-ci sont représentées de façon normalisées (σ/σ_{300K}) sur la figure IV.2.5.

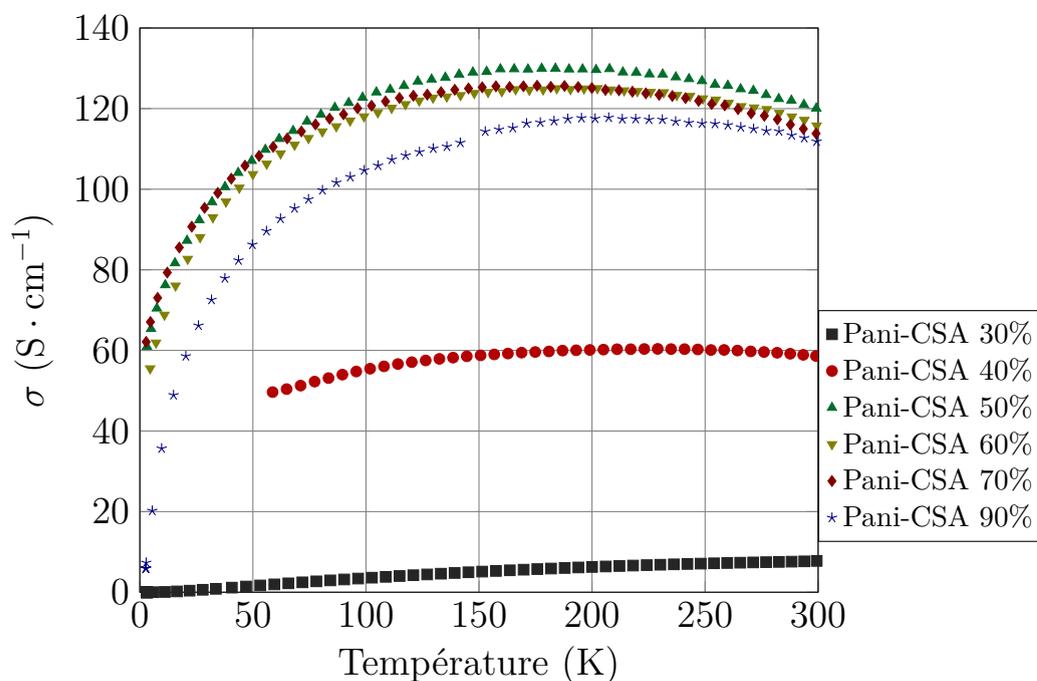


FIGURE IV.2.3. – Dépendance en température de la conductivité électrique de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

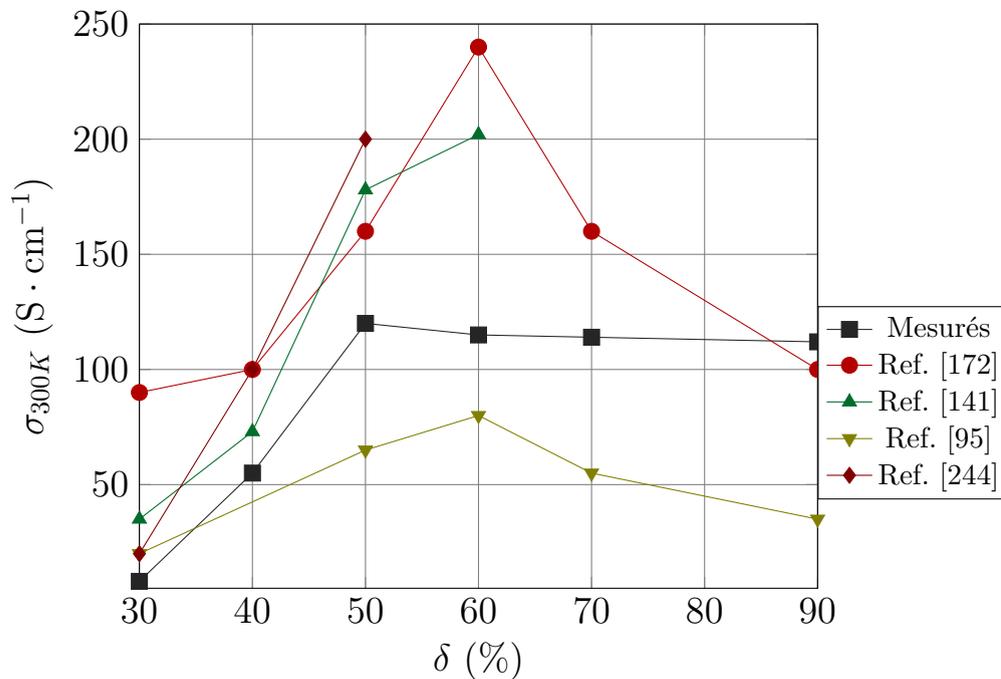


FIGURE IV.2.4. – Comparaison des conductivités électriques à 300K de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

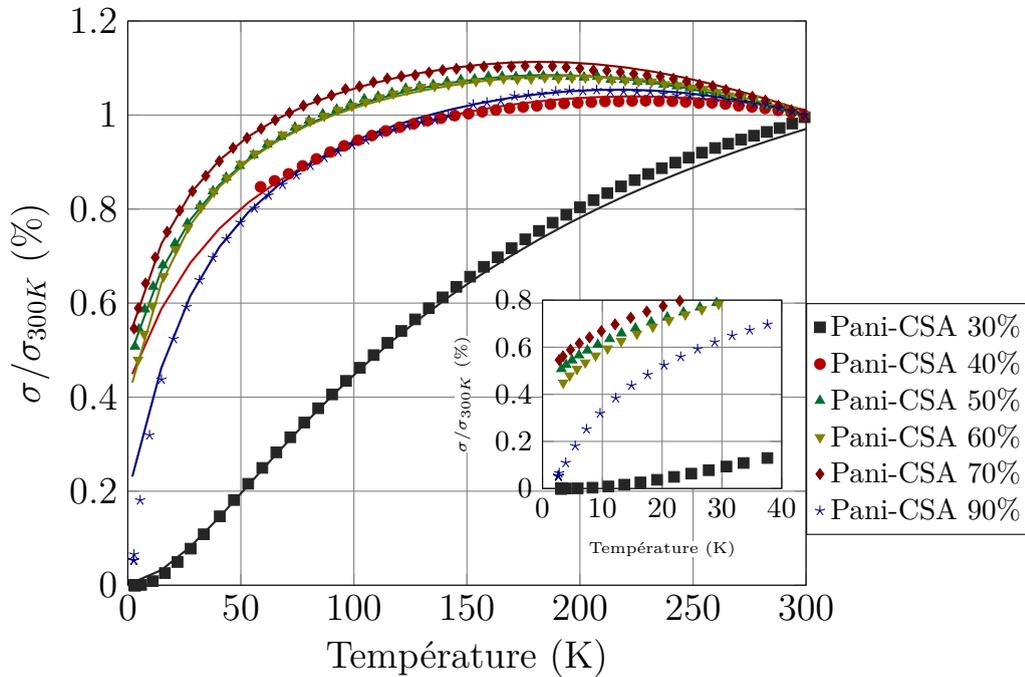


FIGURE IV.2.5. – Dépendance en température de la conductivité électrique normalisée ($\sigma(T)/\sigma_{300K}$) en fonction du dopage de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

La fig IV.2.5 présente également en encart un grossissement de $\sigma(T)/\sigma_{300K}$ entre 0 et 40K. Ceci nous permet de montrer que si les échantillons dopés à 30% et 90% semblent présenter une conductivité nulle lorsque la température passe à 0K, en revanche, les conductivités des échantillons dopés à 50,60 et 70% semblent tendre vers des valeurs finies à 0K qui représente environ la moitié de leur conductivité respective à 300K. Comme mentionné précédemment dans le chapitre III.2.3 p. 147, un système métallique est caractérisé par une conductivité finie à 0K, s'il répond au critère d'IOFFE-RIEGEL. Ainsi les valeurs finies de conductivités à 0K, présentées par les échantillons dopés entre 50 et 70% soutiennent l'hypothèse de la nature métallique de la PANI-CSA pour ces taux de dopage.

Comme le montre la figure IV.2.5, nous pouvons voir deux types de comportement en fonction du taux de dopage, dans la dépendance en température de la conductivité électrique de la PANI CSA. À 30%, la conductivité montre une augmentation monotone lorsque la température croît. Pour des taux de dopage supérieurs, celle-ci montre d'abord une augmentation jusqu'à une température (T_{max}) au-delà de laquelle elle diminue. Dans le tableau IV.2.1 figurent les positions des maxima (T_{max}, σ_{max}) atteints par la conductivité électrique

du PANI-CSA en fonction de son taux de dopage.

dopage (%)	σ_{max} (S · cm ⁻¹)	T _{max} (K)
30	8.15	-
40	60.4 ± 0.3	235 ± 27
50	129.9 ± 0.3	175 ± 12
60	124.7 ± 0.3	187 ± 24
70	120.2 ± 0.2	175 ± 17
90	117.5 ± 0.5	209 ± 20

Tableau IV.2.1. – Évolution des paramètres du "cross-over" métallique en fonction du taux de dopage de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique

Afin de mettre en évidence les différents types de transport vis à vis de la température et du taux de dopage de la polyaniline, on peut définir l'énergie d'activation réduite, sans dimension, $W = \partial \ln \sigma / \partial \ln T$ [245]. La figure IV.2.6 montre une représentation de W en fonction de la température et du taux de dopage de la polyaniline. Lorsque W est positif, il caractérise un comportement semi-conducteur et apparaît dans les régions bleues de la figure IV.2.6. Si W est négatif le transport a un régime métallique, indiqué par les régions rouges de la figure IV.2.6. Nous pouvons voir sur cette représentation les dépendances à la fois en température et en fonction du taux de dopage les changements entre les régimes métalliques et semi-conducteurs, ainsi que les températures T_{max} où apparaît ce "cross-over".

La dépendance "cross-over" de la conductivité électrique avec le taux de dopage de la PANI-CSA peut être interprétée selon deux hypothèses différentes.

Avec l'augmentation du taux de dopage, il faut s'attendre à une augmentation de la densité des porteurs de charges, et donc à une augmentation de la température de FERMI. Comme, nous l'avons évoqué dans la section III.2.3 p. 147, le seuil de mobilité est une limite séparant les états localisés et les états étendus dans un matériau désordonné [65]. Avec l'augmentation de la température, la température de FERMI pourrait augmenter suffisamment pour dépasser ce seuil de mobilité. Dans ce cas, la température de FERMI atteint les états étendus et l'on peut s'attendre à un transport métallique [31, 65].

D'autre part, l'introduction d'anion CS⁻ favorise une conformation étendue des chaînes

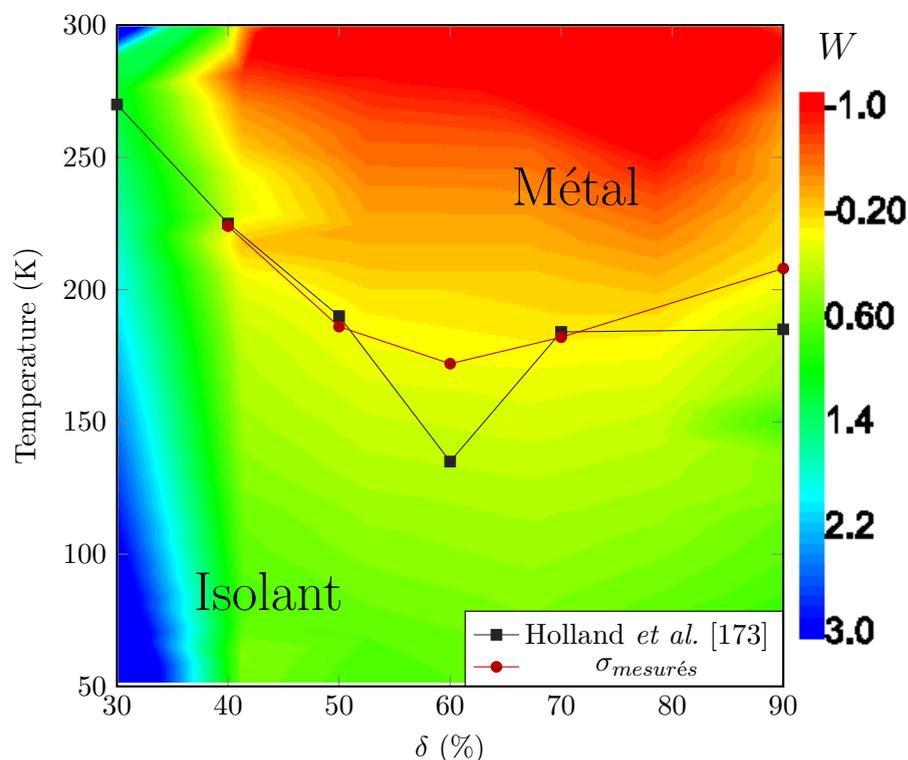


FIGURE IV.2.6. – Dépendance en température du "cross-over" de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

polymères [246,247]. En dopant on peut s'attendre à une croissance des régions métalliques. A un taux de dopage supérieur à 50%, comme le CSA en excès ne dope pas le polymère, les anions restants tendraient à écranter les sites aminés, chargés positivement, des chaînes. Cela conduirait à contracter les chaînes [246]. Ce mécanisme pourrait soit favoriser la conduction inter-chaîne, soit conduire à un système moins cristallin, et donc réduire la conductivité. Dans tous les cas, cette hypothèse semble être soutenue à la fois par les profils DRX et les conductivités électriques mesurées, car la conductivité électrique (figure IV.2.3) et la cristallinité (figures IV.1.4 et IV.1.6) semblent être maximales autour de 50-60% et diminuent avec des taux de dopage plus élevés.

Afin de décrire la dépendance à la température de la conductivité des polymères métalliques, un modèle hétérogène est généralement utilisé [76]. Celui-ci prend en compte deux termes, $\sigma^{-1} = \sigma_{met}^{-1} + \sigma_0^{-1} + \sigma_{isol}^{-1}$. Où $\sigma_{met}^{-1} + \sigma_0^{-1}$ représente la dépendance en température de la résistivité d'un métal quasi-1D, et σ_{isol}^{-1} , le modèle de SHENG.

A basses températures, les conductivités électriques peuvent être modélisées par un mo-

dèle d'effet tunnel induit par fluctuation thermique tel que l'a décrit SHENG [73]. Ce modèle décrit le transport électronique entre des régions métalliques séparées par des régions isolantes, ces dernières étant assimilées à une barrière de potentiel (*cf.* section I.2.4.2 p. 66) :

$$\sigma_{isol}^{-1} = \sigma_{r0} e^{\frac{T_1}{T_0+T}}, \quad T_1 = \frac{8\varepsilon\varepsilon_r S \Delta E}{e^2 \lambda k_B} \text{ et } T_0 = \frac{2T_1}{\pi \lambda \sqrt{\frac{2m_e \Delta E}{\hbar^2}}} \quad (\text{IV.2.1})$$

ΔE , λ et S étant respectivement la hauteur, la largeur et la surface de la barrière de potentiel, k_B , la constante de BOLTZMANN, e , la charge électronique, $\varepsilon\varepsilon_r$, la constante diélectrique du milieu isolant et $2\pi\hbar$ la constante de PLANCK.

A plus hautes températures, les conductivités électriques pour les échantillons dopés à plus de 40% peuvent être modélisées par un modèle de métal quasi-1D [69] (section I.2.4.2 p. 66) :

$$\sigma_{met}^{-1} = \sigma_{r0} e^{\frac{-\hbar\omega_0}{k_B T}}$$

δ (%)	σ_{r0} (S · cm ⁻¹)	σ_{m0} (S · cm ⁻¹)	T_1 (K)	T_0 (K)	ω_0 (meV)
30	12.6	–	159	26	–
40	71.4	20.4	35	33	93
50	149.3	29.9	25	26	88
60	140.8	17.5	21	19	104
70	140.8	20.0	20	23	96
90	137.0	14.3	30	16	113

Tableau IV.2.2. – Évolution des paramètres d'ajustement des conductivités électriques de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage (30, 40, 50, 60, 70 et 90 %)

Puisque le modèle hétérogène offre un meilleur ajustement avec les conductivités mesurées, il a été utilisé pour les modéliser. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure IV.2.1 et leurs paramètres dans le tableau IV.2.2. Nous pouvons voir que σ_{0r} et σ_{0m} semblent tous deux maximales à 50% de dopage, et décroît à plus haut taux de dopage. De plus, le rapport T_0/T_1 est minimal à taux de dopage de 50%. Ces deux constats suggèrent qu'à 50% les régions métalliques semblent plus étendues. Ceci est donc en corrélation avec la précédente hypothèse sur l'effet des ions CS^- en excès sur la conformation des chaînes du polymère.

IV.2.2. Pouvoirs thermoélectriques

La Figure IV.2.7, montre la variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique à différents taux de dopage (entre 30 et 90%).

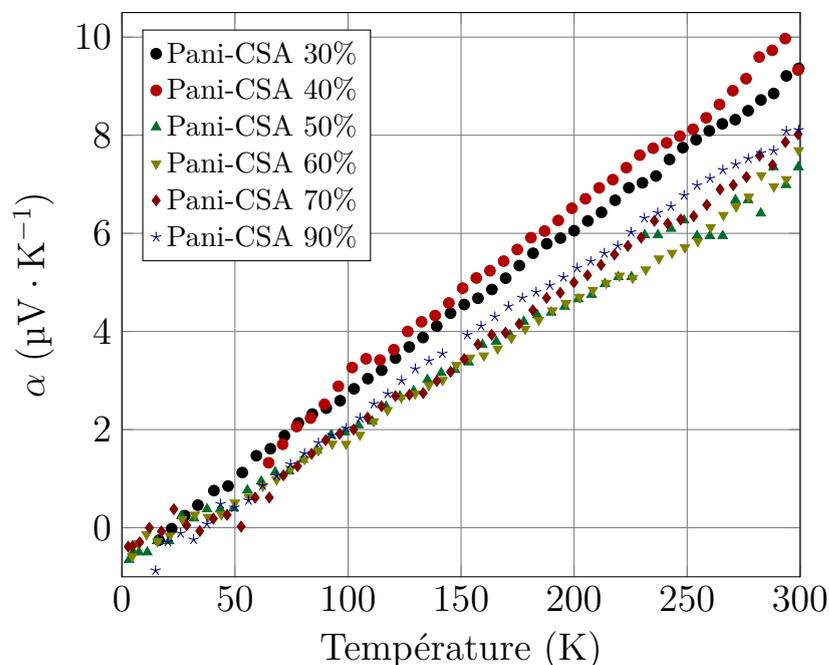
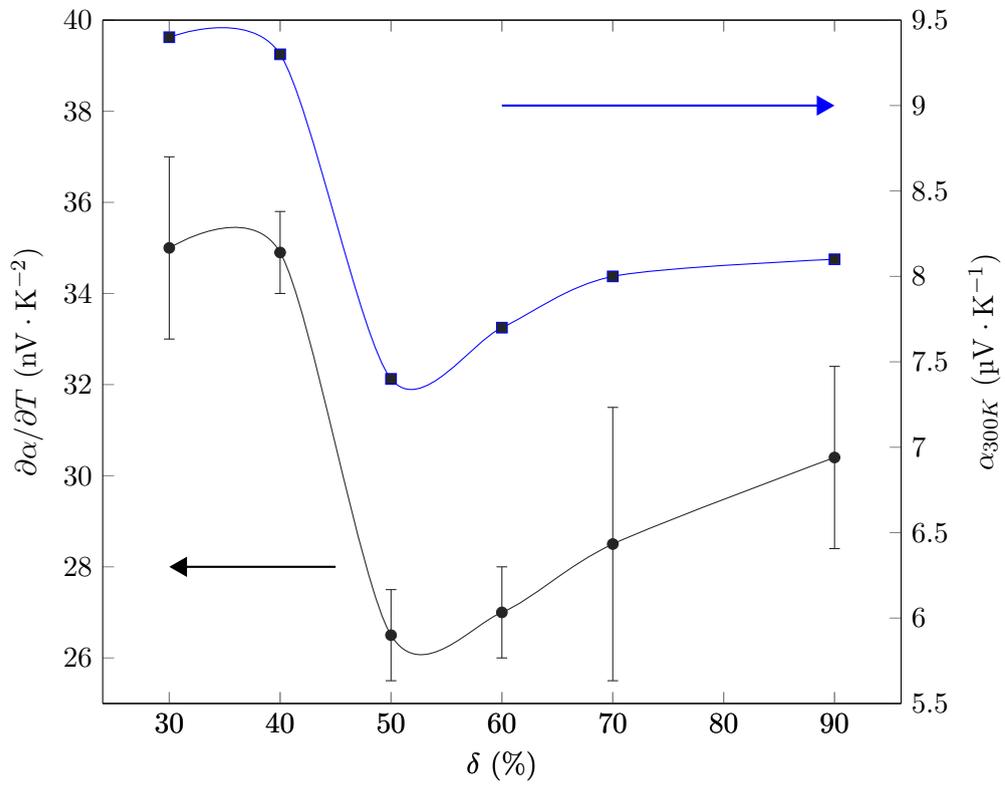
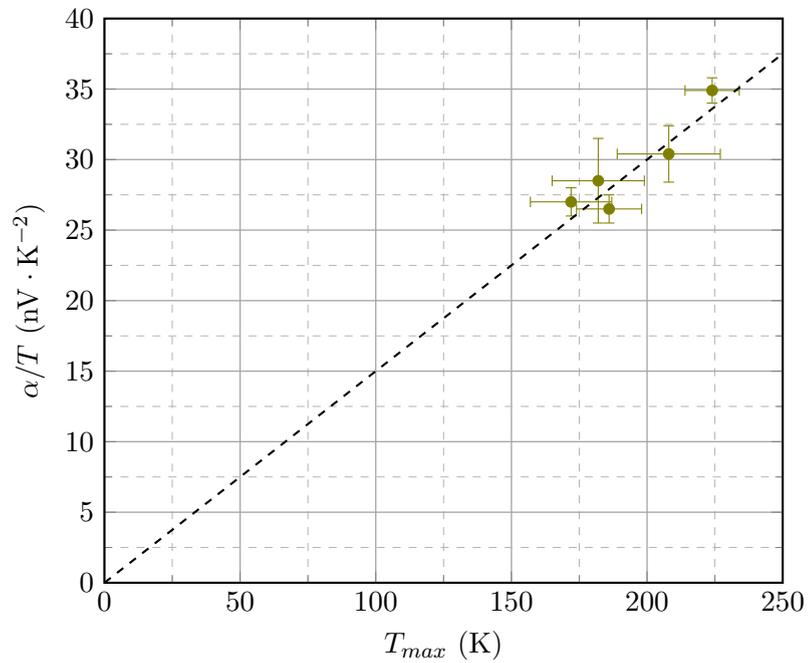


FIGURE IV.2.7. – Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

Comme le montre celle-ci, les pouvoirs thermoélectriques présentent tous une dépendance beaucoup plus linéaire en température par rapport au dopage à l'acide chlorhydrique. Le pouvoir thermoélectrique est compris entre 7 et $10 \mu V \cdot K^{-1}$ à 300 K avec de faibles variations en fonction du dopage comme le montre la figure IV.2.8, correspondant aux valeurs reportées comprises entre $20 \mu V \cdot K^{-1}$ à 30% et $10 \mu V \cdot K^{-1}$ à 50% de dopage [244, 248].

Les échantillons dopés à 50 et 60% présentent des pentes similaires de $0.027 \mu V \cdot K^{-2}$ qui sont également les plus faibles en fonction du taux de dopage. Ceci implique alors que le pouvoir thermoélectrique mesuré à température ambiante est minimal pour ces taux de dopage (figure IV.2.8). Nous pouvons également voir que la pente est environ 3 fois plus grande que dans PANI-HCl.


 FIGURE IV.2.8. – Influence du taux de dopage de la PANI-CSA sur α/T et α_{300K}

 FIGURE IV.2.9. – Évolution de $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ en fonction de T_{max} de la PANI-CSA

Comme nous l'avons vu précédemment, la pente du coefficient Seebeck est inversement

proportionnelle à l'énergie de Fermi :

$$\alpha = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2}{e} \frac{T}{E_F}$$

Par conséquent, comme le dopage augmente la densité de charges par unité élémentaire, cela pourrait conduire à une augmentation de l'énergie de Fermi et expliquer le minimum de la pente observée à 50%. Au-dessus de ce taux de dopage, l'évolution de la pente du coefficient SEEBECK peut être attribuée à la conformation plus compacte induite par l'excès de dopant comme discuté dans la section précédente [246]. Avec cette conformation, le polymère étant plus désordonné, cela pourrait réduire l'énergie de Fermi. Ensuite, le pouvoir thermoélectrique peut être fonction du libre parcours moyen des charges ℓ et de la surface de Fermi S_f si l'on considère un métal isotrope [249, 250] :

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3e} k_B^2 T \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln(S_f \ell) \right)_{E_f}$$

Qualitativement après 50% de dopage, si la surface de Fermi n'est pas trop affectée, la réduction de la pente peut être attribuée au libre parcours moyen des charges plus petit, induit par la conformation plus compacte du polymère.

Dans les deux cas, ceci suggère que le coefficient SEEBECK est lié à la conformation du polymère, ce qui est attesté par les tendances similaires vis à vis du taux de dopage de la polyaniline, que l'on peut observer sur les diffractogrammes X (figures IV.1.4 et IV.1.5) et le coefficient Seebeck (figures IV.2.7 et IV.2.8)

Cependant, si aucune des deux conjectures ne peut prévaloir l'une sur l'autre, elles peuvent expliquer la dépendance de la pente du coefficient SEEBECK avec le taux de dopage de la PANI-CSA et les plus petites pentes observées sur la PANI-HCl, car son comportement semi-conducteur suggère un libre parcours encore plus faible.

Enfin, la dépendance presque linéaire entre α/T et T_{max} sur la figure IV.2.9, indique une certaine relation entre les deux. A mesure que le caractère métallique des polymères est amélioré, il se traduirait par un abaissement de la pente du coefficient SEEBECK, qui serait accompagné d'une diminution de T_{max} au fur et à mesure que la conductivité métallique

dominerait.

IV.2.3. Conductivités thermiques

La figure IV.2.10 représente les mesures de conductivités thermiques effectuées entre 2 et 300K de la polyaniline dopée à 30, 40, 50, 60, 70 et 90% par le camphresulfonate.

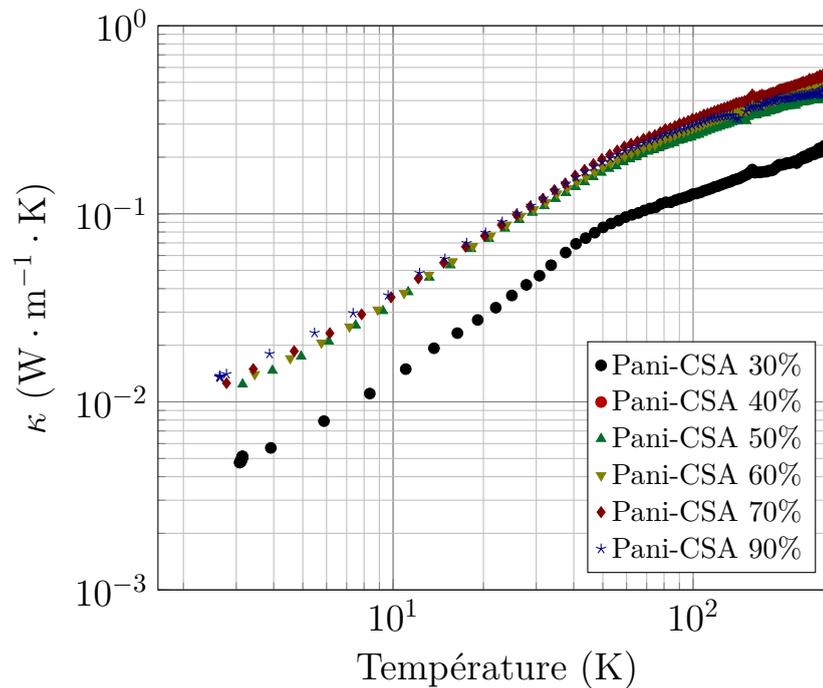


FIGURE IV.2.10. – Dépendance en température de la conductivité thermique de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

Comme le montre la figure IV.2.10, bien que le dopage induise une augmentation significative de la conductivité électrique, la conductivité thermique est légèrement augmentée ($\kappa_{300K}=0.6 \text{ W/m/K}$ pour le dopage à l'acide camphresulfonique contre 0.5 W/m/K pour le dopage à l'acide chlorhydrique). A des températures inférieures à 60K, on retrouve la dépendance linéaire en température de κ .

Comme on peut le voir sur la figure IV.2.11, au-delà de 30% , le dopage influence très peu la pente de la conductivité thermique ($\kappa/T \sim 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$).

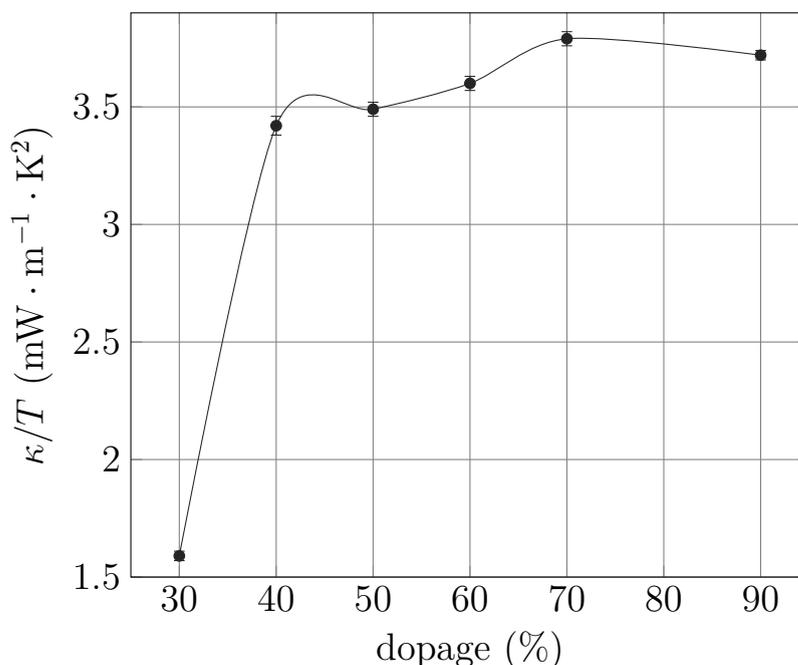


FIGURE IV.2.11. – Dépendance en température de la conductivité thermique de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

IV.2.4. Facteurs de mérite

Grâce à la détermination des trois coefficients de transport, on peut en déduire la dépendance en température du facteur de mérite, représentée en figure IV.2.12.

Contrairement à la polyaniline dopée HCl, on n'observe pas de large maximum dans le cas présent, mais une croissance monotone de ZT en fonction de la température. Néanmoins, on peut observer une augmentation du facteur de mérite à 300K de près de deux ordres de grandeur avec le dopage à l'acide camphresulfonique en comparaison à la PANI-HCl.

A faible dopage (30 à 50%) le facteur de mérite dépend ainsi essentiellement de la conductivité électrique (figure IV.2.13). Le facteur de mérite est donc maximal à 300K et 50% de dopage. A plus haut dopage, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique étant relativement similaires entre 50 et 70% de taux de dopage, la diminution de la conductivité électrique semblerait induire une baisse du facteur de mérite.

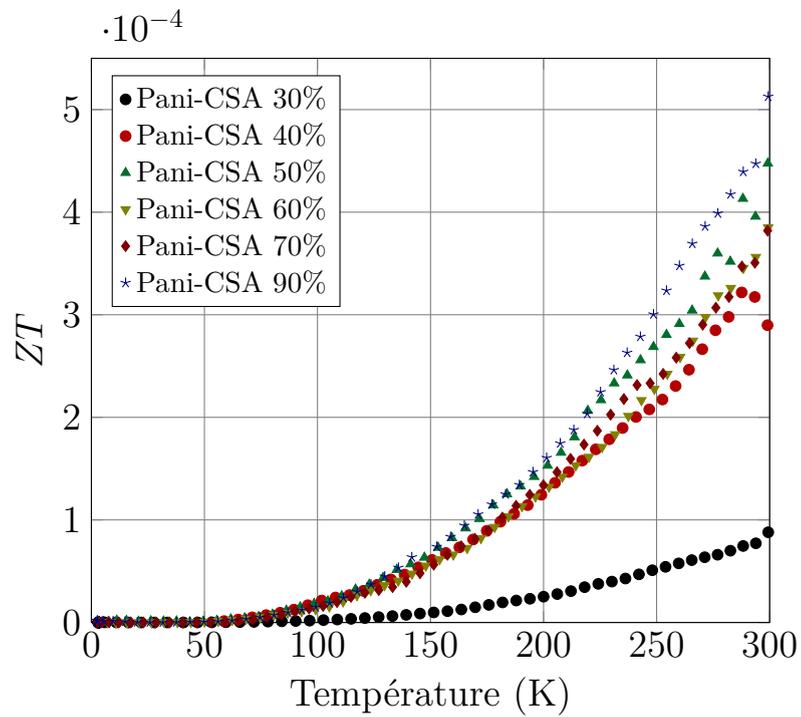


FIGURE IV.2.12. – Dépendance en température du facteur de mérite de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

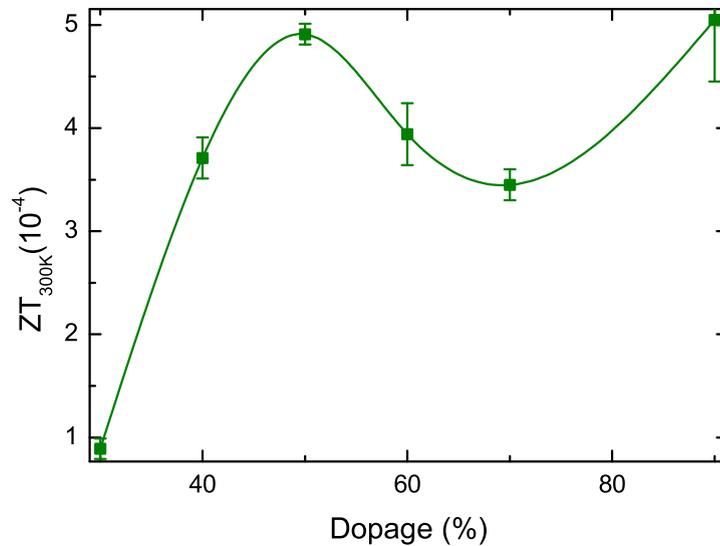


FIGURE IV.2.13. – Dépendance en température du facteur de mérite à 300K de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

IV.2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés de transport thermique de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique. Nous avons modifié le taux de dopage du polymère afin d'étudier la variation de ses propriétés avec le taux de dopage et le désordre.

Nous avons vu que la conductivité électrique peut être améliorée, atteignant un maximum à 50% de dopage, avec un ordre de grandeur supérieur à celui du polymère dopé au HCl. Nous avons également vu qu'à un taux de dopage supérieur à 40%, les conductivités électriques révèlent un comportement métallique au-dessus d'une température caractéristique T_{max} . L'augmentation de la conductivité avec le dopage, jusqu'à 50%, et sa diminution à un niveau de dopage plus élevé, peuvent être interprétées par une augmentation de la densité de charges, et le changement de conformation du polymère induit par le dopage.

Les coefficients SEEBECK mesurés montrent une dépendance linéaire avec la température, caractéristique d'un transport métallique. L'évolution de la pente du coefficient SEEBECK avec le taux de dopage montre un minimum à 50 % de dopage. Ce dernier semble être lié à T_{max} , ainsi qu'au caractère métallique et à la conformation de la PANI-CSA.

IV.3. Étude des propriétés calorifiques de la PANI-CSA

Comme nous l'avons vu au chapitre III.3.1 p. 153 avec la PANI-HCl, certains polymères conducteurs peuvent présenter une partie linéaire dans la dépendance en température de leur capacité calorifique [218,219,222]. Ce comportement est généralement interprété comme étant dû à une densité d'états au niveau de FERMÍ finie, et est habituellement utilisé pour interpréter les propriétés métalliques des polymères conducteurs, au travers du coefficient de SOMMERFELD γ . Cependant, en ce qui concerne la dépendance en température de la capacité calorifique des polymères conducteurs, seules quelques études sont rapportées [223].

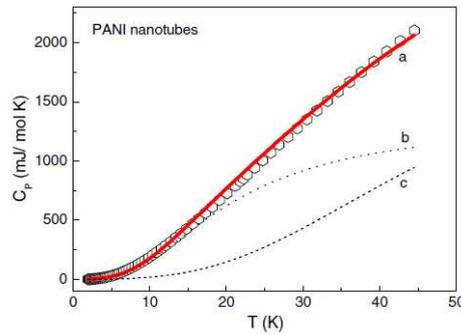


FIGURE IV.3.1. – modélisation de $C_p(T)$ de la PANI (a), avec la contribution de la phase amorphe (b) et cristalline (c) (d'après [223])

Afin de décrire la dépendance en température de C_p , il a été suggéré que celle-ci provient des phases cristallines et amorphes des polymères :

$$\frac{C_p}{3N_A k_B \nu} = D_g C_p^{crist} + (1 - D_g) C_p^{amorph}$$

Où D_g représente le taux de cristallinité du polymère, N_A la constante d'Avogadro, k_B la constante de Boltzmann et ν le nombre d'atomes. La contribution de la phase cristalline a

été évaluée selon le modèle de Debye, où T_D représente la température de Debye [208] :

$$C_p^{crist} = 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

La seconde contribution provenant de la phase amorphe a été évaluée selon le modèle d'Avogadro, où T_D, T_{co} et T_m représentent respectivement les températures de Debye (T_D), de "cross-over" (T_{co}) et de fréquence maximale (T_m) [251] :

$$C_p^{amorph} = 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \left(\frac{T}{T_D} \right) \int_{T_{co}/T}^{T_m/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Où $T_{co} = \frac{L}{a} T_D$, a la distance inter-atomiques moyenne et L est une longueur structurale caractéristique. T_m est donnée par $T_m = \frac{\hbar \omega_m}{k_B}$ et ω_m est la fréquence de coupure après laquelle la densité de phonons devient nulle.

Ainsi, afin de vérifier les propriétés métalliques de la PANI-CSA et comprendre ses propriétés thermiques, nous avons étudié la dépendance en température de sa capacité calorifique et sa variation avec son taux de dopage.

IV.3.1. Étude des propriétés calorifiques de la PANI-CSA

Les mesures de capacités calorifiques (C_p) ont été effectuées entre 2 et 300 K sur la polyaniline dopée à 30, 40, 50, 60, 70 et 90% par l'acide camphresulfonique, représentées en figure IV.3.2.

La figure IV.3.3 représente la capacité calorifique massique à 300 K de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage compris entre 30 et 90%.

Comme on peut le voir, la capacité calorifique à 300K ne montre pas de dépendance particulière avec le dopage et un maximum de $0.75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ à 60%. Ainsi, à mesure que la masse moléculaire M_w de l'unité élémentaire augmente avec le dopage (voir encart de la figure IV.3.3), la capacité calorifique molaire calculée en conséquence, $C_{p_{mol}} = C_{p_m} \times M_w$, augmente de $210 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 30% et atteint environ $350 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 90% du dopage.

Les dépendances en température des capacités calorifiques molaires (C_p^{mol}), entre 2 et

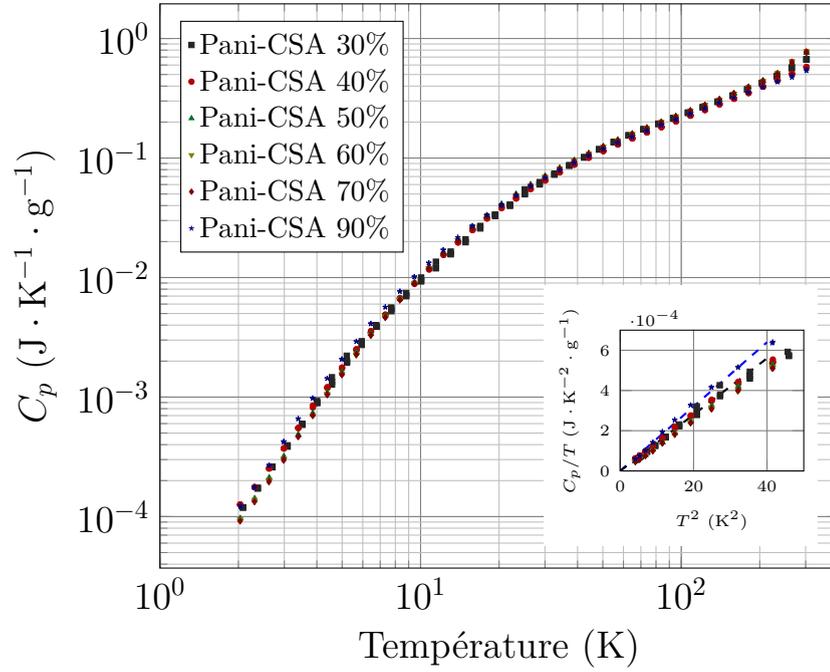


FIGURE IV.3.2. – Dépendance en température de la capacité calorifique de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

300 K sur la polyaniline dopée à 30, 40, 50, 60, 70 et 90% par l'acide camphresulfonique, sont représentées en figure IV.3.4.

On peut voir qu'à basse température, $T < 10\text{K}$, C_p observe des dépendances proportionnelles à T^3 , $C_p = \beta T^3$. A plus haute température, lorsque $T > 40\text{K}$, elles deviennent linéaires en température, et $C_p = \xi T$. Les coefficients β et ξ sont donnés dans le tableau IV.3.1 en fonction du taux dopage de la PANI-CSA.

La dépendance en T^3 de C_p à basse température laisse penser qu'elle pourrait être interprétée dans le modèle de DEBYE, modèle décrivant la dépendance en température de la capacité calorifique d'un solide. Celui-ci est donné par l'équation suivante [208] :

$$C_p^{debye} = 9N_A k_B \nu \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{IV.3.1})$$

Avec k_B la constante de BOLTZMANN, T_D la température de DEBYE, N_A la constante d'AVOGADRO et ν le nombre moyen d'atomes par unité.

Dans le modèle de DEBYE, lorsque $T \gg T_D$, C_p devrait tendre vers $3N_A k_B \nu$. Afin de

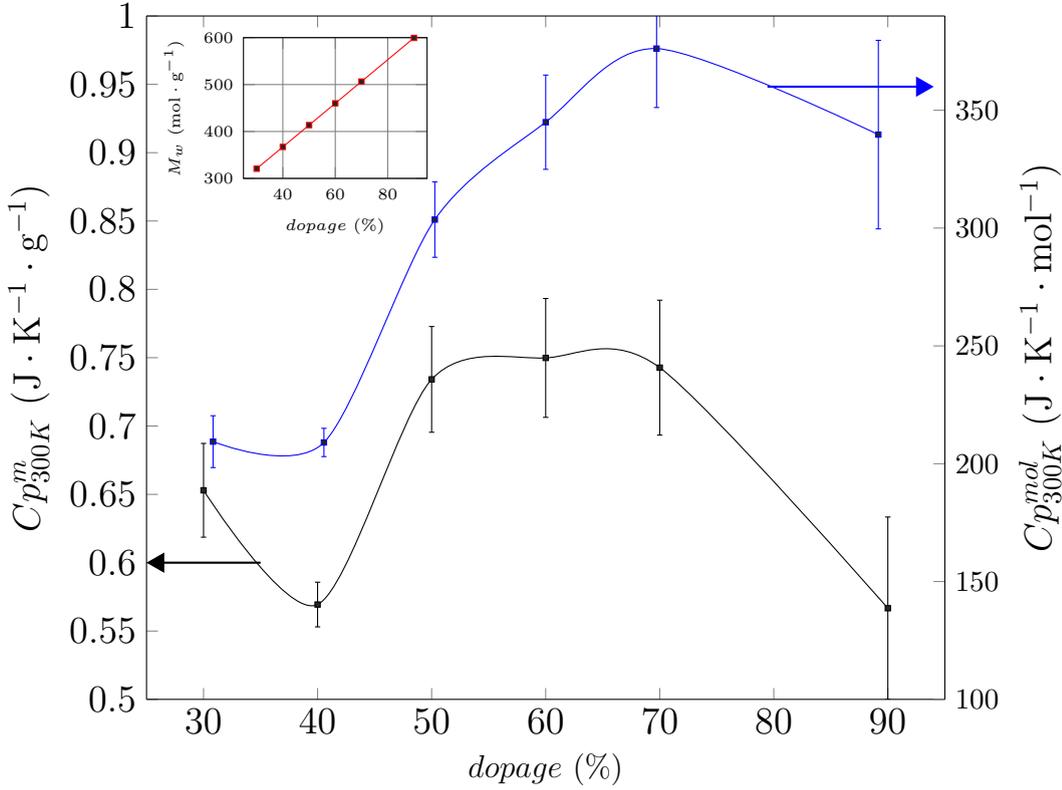


FIGURE IV.3.3. – Capacité calorifique à 300K de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage

comparer les capacités calorifiques molaires mesurées à 300K, celles-ci ont été normalisées par $3N_A k_B \nu$ tel que $C_p^* = \frac{C_p^{mol}}{3N_A k_B \nu}$. Pour tous les taux de dopage, ν le nombre d'atomes par unité, est donné dans le tableau IV.3.1.

dopage (%)	C_p^* (U.A.)	β ($\text{mJ} \cdot \text{K}^{-4} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ν -	T_D (K)	ξ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$)
30	0.40 ± 0.03	4.0 ± 0.3	20.8	216 ± 16	0.65
40	0.35 ± 0.03	5.4 ± 0.2	23.9	205 ± 8	0.66
50	0.45 ± 0.04	4.5 ± 0.1	27.0	226 ± 5	0.92
60	0.46 ± 0.04	5.4 ± 0.2	30.1	221 ± 8	0.93
70	0.45 ± 0.05	5.3 ± 0.2	33.2	230 ± 9	1.02
90	0.35 ± 0.05	9.4 ± 0.4	39.4	201 ± 9	0.96

Tableau IV.3.1. – Évolution des paramètres du modèle de Debye de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage

Comme on peut le voir, la valeur de C_p^{mol} est inférieure à la valeur théorique de $3N_A k_B \nu$ et $C_p^* = C_p^{mol}/3N_A k_B \nu$ est relativement constante en fonction du dopage avec une valeur moyenne de 0.41 ± 0.05 . Dans le domaine des basses températures, lorsque $T \ll T_D$, l'équation IV.3.1 devrait tendre vers $12 \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$ [208]. Les coefficients β précédemment

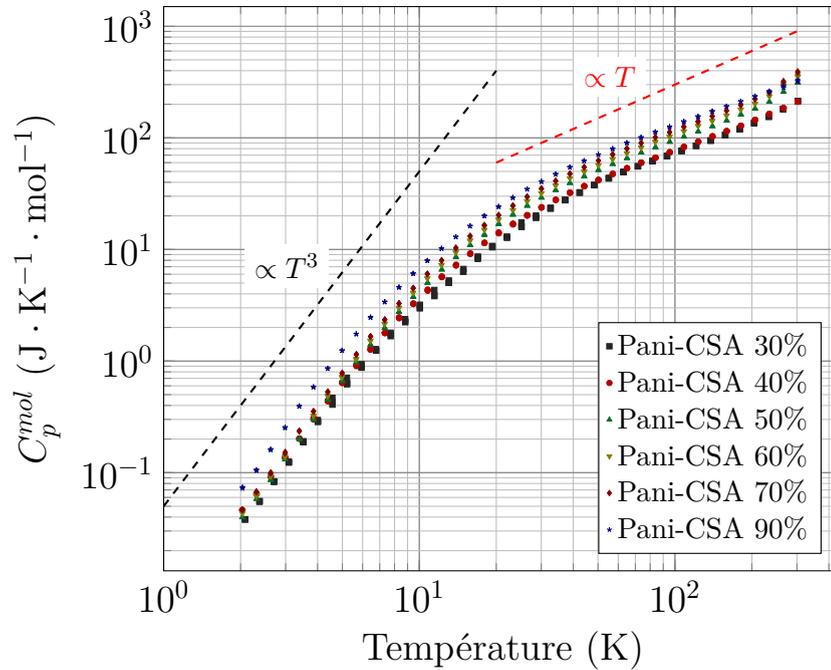


FIGURE IV.3.4. – Dépendance en température de la capacité calorifique de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

déterminés nous permettent alors d'estimer les valeurs de T_D en fonction du dopage de la PANI-CSA grâce à cette approximation, celles-ci sont données dans le tableau IV.3.1.

Comme nous pouvons le voir dans le tableau IV.3.1, les valeurs de T_D calculées sont relativement constantes avec le taux de dopage de la PANI-CSA, la valeur moyenne étant de 217 ± 12 K, en cohérence avec les valeurs rapportées dans la littérature [221, 223].

Avec la capacité calorifique massique et la température de DEBYE, on peut estimer une valeur théorique de conductivité thermique à 300K, et la comparer à celle mesurée au chapitre IV.2 p. 177. Celle-ci peut être calculée avec [208] :

$$\kappa = \frac{1}{3} C \rho v_p \ell_p$$

κ étant la conductivité thermique, ρ la masse volumique, v_p la vitesse des phonons, C la capacité calorifique massique et ℓ le libre parcours moyen des phonons.

Comme nous l'avons vu au chapitre IV.1.3, la masse volumique de la PANI-CSA augmente avec son niveau de dopage, entre $900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ à 30% et $1270 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ à 90%. Pour estimer κ , on peut prendre une masse volumique moyenne de $1100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. La vitesse des phonons

peut être estimée avec la relation $v_p = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$, avec E le module d'Young et ρ la masse volumique [252, 253]. Le module d'Young de la PANI-CSA a été évalué à 1.5 GPa selon LI *et al.* [254], ce qui compte tenu de la masse volumique moyenne donne une vitesse des phonons d'environ $1200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, proche de celle mesurée dans le polyéthylène par exemple ($1500 \pm 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) [252]. Avec un trajet libre moyen de phonons de l'ordre de la longueur de l'unité, $\ell_p \sim 1 \text{ nm}$, une capacité calorifique massique de $0.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (figure IV.3.3), la conductivité thermique estimée à 300K devrait être d'environ $0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cette estimation est donc inférieure à celle mesurée, qui est d'environ $0.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ mais reste cohérente avec les valeurs obtenues (chap. IV.2.3 p. 187).

Les valeurs estimées de C_p^* et T_D sont quasi-indépendantes du taux de dopage de la PANI-CSA et les capacités calorifiques mesurées sont proportionnelles à T^3 à basse température. Généralement, la dépendance en température de la capacité calorifique d'un solide est modélisée par le modèle de DEBYE dépendant de deux paramètres : ν le nombre d'atomes et T_D la température de DEBYE (équation IV.3.1). Les comportements en température des capacités calorifiques mesurées peuvent être ainsi comparés avec le modèle de DEBYE, afin de regarder leur déviation par rapport à ce modèle.

La figure IV.3.5 représente $C_p^{mol}/3\nu N_A k_B$ en fonction de T/T_D , avec $T_D = 217\text{K}$, de la PANI-CSA en fonction de son taux de dopage (compris entre 30 et 90%). Ces valeurs sont également comparées au modèle de Debye, C_p^{Debye} calculé grâce à l'équation IV.3.1. Dans l'encart de la figure IV.3.5, les dépendances en température de $\Delta C_p = C_p^{mol} - C_p^{Debye}$ en fonction du taux de dopage de la PANI-CSA sont également tracées. Cette grandeur représente ainsi les déviations des capacités calorifiques mesurées avec le modèle de DEBYE.

Les deux représentations de la figure IV.3.5 nous permettent de voir que les capacités calorifiques molaires mesurées ne peuvent être interprétées avec le modèle de Debye que si $T/T_D < 4 \cdot 10^{-2}$ (comme $\Delta C_p = 0$). Avec $T_D = 217\text{K}$ précédemment estimé, cela signifie que le modèle de DEBYE ne pourrait s'appliquer qu'à une température inférieure à 8K. Au dessus de 8K ($T/T_D > 4 \cdot 10^{-2}$), les C_p s'écartent fortement du modèle et adoptent progressivement une dépendance quasi linéaire en température.

Une explication possible de cette dépendance de C_p est qu'elle pourrait provenir de la

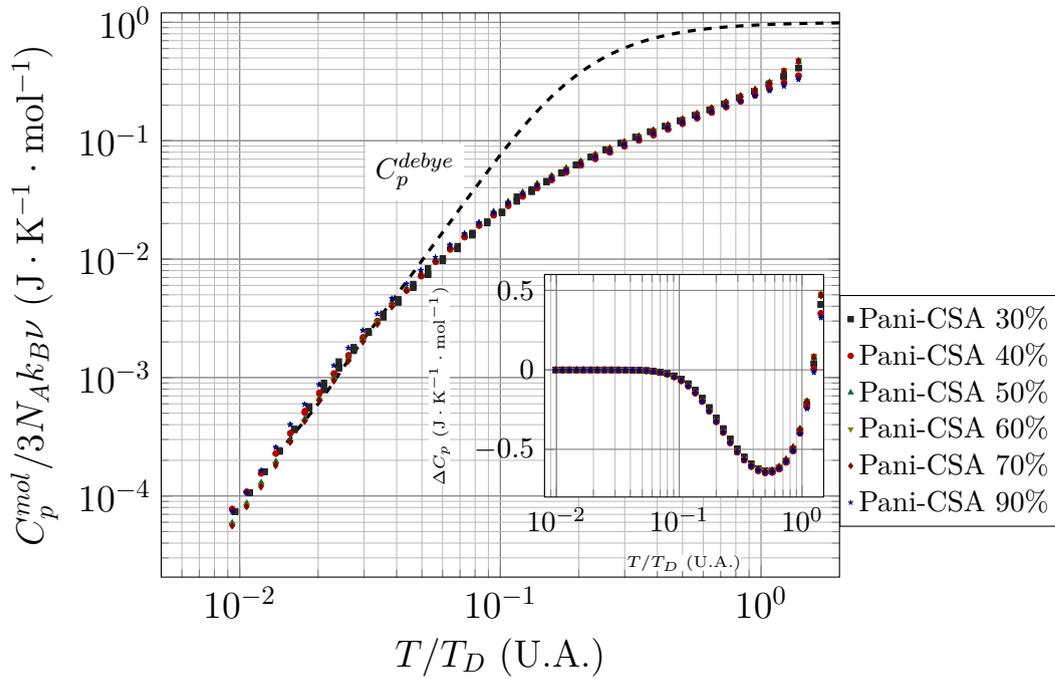


FIGURE IV.3.5. – Dépendance en température de la capacité calorifique de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

structure unidimensionnelle des polymères. Ce type de dépendances a été observé dans d'autres polymères comme le polyéthylène, le poly (méthacrylate de méthyle) ou le polychlorure de vinyle [255]. Par exemple, la capacité calorifique de polyéthylène observe une dépendance en T^3 jusqu'à $\sim 10\text{K}$ et est suivie d'un changement vers une dépendance linéaire jusqu'à température ambiante [256]. Ce type de comportement est inféré aux macromolécules linéaires et donne lieu à une contribution de DEBYE à une dimension telle que [256, 257] :

$$C_p^{debye} = N_A k_B \nu \left(\frac{T}{T_D} \right) \int_0^{T_1/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

où T_1 est la température caractéristique de la fréquence de vibrations des chaînes.

De plus, concernant la contribution électronique à la capacité calorifique C_p^e , cette dernière est liée au coefficient de SOMMERFELD γ à travers la relation $C_p^e = \gamma T$, et on peut estimer γ avec l'équation suivante et les pentes des coefficients SEEBECK mesurées (chapitre IV.2 p.177), avec e la charge élémentaire et n_e la densité de charge par unité [71] :

$$\frac{\alpha}{T} = \frac{\gamma}{n_e e} \quad (\text{IV.3.2})$$

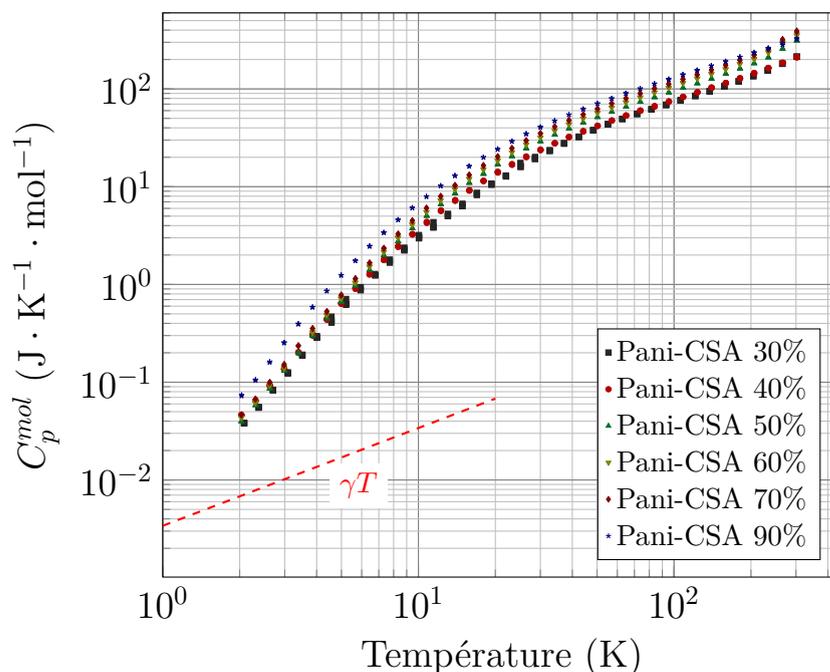


FIGURE IV.3.6. – Comparaison de la capacité calorifique de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique avec γT (taux de dopage 30, 40, 50, 60, 70 et 90%)

Puisque nous ne pouvons avoir qu'au maximum un électron par unité, et que les valeurs les plus élevées de α/T ont été évaluées à $35 \text{ nV} \cdot \text{K}^{-2}$, le coefficient de Sommerfeld calculé est d'environ $\gamma = n_e N_A e \alpha / T = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$. La partie linéaire de C_p possède une pente comprise entre 0.65 à $1.02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ (coefficient ξ du tableau IV.3.1) soit plus de 200 fois supérieure, cette partie linéaire de C_p ne peut donc pas être attribuée aux électrons.

L'hypothétique contribution électronique $C_p^{el} = \gamma T$ ainsi calculée, est représentée sur la figure IV.3.6, et comparée à la capacité calorifique molaire de la PANI-CSA en fonction de son niveau de dopage.

Comme on le voit sur la figure IV.3.6, la valeur de γT calculée est relativement faible par rapport aux valeurs mesurées de C_p . Il peut être possible qu'une contribution électronique existe, mais celle-ci ne peut pas être observée, car la contribution du réseau est trop élevée.

IV.3.2. Conclusion

Nous avons étudié la capacité calorifique C_p du PANI-CSA en fonction de son niveau de dopage. Nous avons vu que la capacité calorifique molaire par atome de la PANI-CSA est indépendante de son taux de dopage. Dans le domaine des basses températures en dessous de 8K, la dépendance en T^3 de C_p peut être considérée dans le modèle de DEBYE, avec une température de DEBYE constante de 217K. Cependant, à plus haute température, C_p s'écarte de ce modèle pour observer une dépendance presque linéaire en température. Cette dépendance particulière dans ce domaine de température pourrait probablement provenir de la structure linéaire du polymère. Les valeurs mesurées de C_p concordent avec les conductivités thermiques observées à 300K, cependant la contribution élevée du réseau ne permet pas d'observer une contribution électronique en C_p .

IV.4. Conclusion de la partie

Nous avons vu dans cette partie, les propriétés électroniques de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique. Nous avons étudié la dépendance de ces propriétés en fonction de sa densité de charges et du désordre en faisant varier son taux de dopage.

Les mesures en température des coefficients de transport et leur variation avec le taux de dopage du polymère ont permis de mettre en évidence le caractère métallique de celui-ci.

La dépendance en température des conductivités électriques peut révéler un comportement métallique au-dessus d'une température caractéristique T_{max} . Les variations de conductivité avec le dopage peuvent être expliquées avec les variations de la densité de charges et le changement de conformation du polymère induit par le dopage. Les coefficients SEEBECK mesurés semblent être liés à T_{max} , et ainsi au caractère métallique de la PANI-CSA.

Nous nous sommes intéressés ensuite à la capacité calorifique C_p de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique et à sa dépendance en fonction du taux de dopage du polymère. Il semble que le capacité calorifique molaire de la PANI-CSA soit indépendant de son taux de dopage. Dans le domaine des basses températures, la dépendance en T^3 de C_p est en accord avec le modèle de Debye, cependant, à plus haute température, le modèle Debye ne peut plus être appliqué. Cette dépendance particulière dans ce domaine de température pourrait probablement provenir de la structure linéaire du polymère.

Conclusion générale

Bien que les applications de la thermoélectricité aient été limitées à des marchés de niche en raison de leur faible efficacité jusqu'à présent, les problèmes écologiques observés ces dernières années lui ont permis de connaître un certain essor aux vues de leurs applications potentielles dans la récupération de la chaleur perdue.

Toutefois, l'utilisation de telles applications dans des conditions ambiantes nécessite un compromis entre le coût, la toxicité et l'efficacité des matériaux utilisés. Dans cette optique, les polymères conducteurs sont considérés aujourd'hui comme un nouveau sujet de recherche dans ce domaine. Ce regain d'intérêt a été rendu possible en raison de leur faible coût, de leur flexibilité et de leur efficacité atteinte aujourd'hui proche d'une application commerciale. Les études réalisées jusqu'aujourd'hui nous ont permis de comprendre certains points clés afin d'améliorer les rendements thermoélectriques de ces matériaux conjugués. Afin de pouvoir développer ces applications, il est donc nécessaire d'améliorer la compréhension des phénomènes de transport ainsi que des divers mécanismes qui peuvent les affecter.

Dans ce manuscrit, nous avons choisi d'étudier un polymère bon marché, facile à synthétiser et dont les travaux menés depuis de nombreuses années montrent sa grande potentialité d'applications. La polyaniline a ainsi été ciblée et étudiée dans ce manuscrit. Les propriétés électriques et thermiques ainsi que thermoélectriques ont été discutées en fonctions de différents paramètres comme la température de polymérisation, le choix du dopant, le taux de dopage ou la pression de pastillage du matériau final.

Dans une première partie, nous avons introduit le concept de la thermoélectricité ainsi que celui des polymères conjugués. Ensuite, après avoir expliqué l'avantage du choix des polymères conducteurs pour une application thermoélectrique à température ambiante, nous avons fait un état des lieux des matériaux susceptibles d'être intéressants en tant que ma-

tériaux de type p pour cette application.

Dans une deuxième partie, nous avons choisi d'étudier la polyaniline dopée HCl. Pour cette étude, nous avons également fait varier deux paramètres que sont la température de polymérisation (entre 223K et 293K) et la pression de pastillage du matériau fini (entre 0.037 et 1109 MPa). Ensuite, nous avons étudié l'influence de ces paramètres sur les propriétés électrique, thermique et thermoélectrique de ces polymères. Nous avons démontré qu'une pression élevée et une basse température de polymérisation peuvent augmenter la conductivité électrique de la PANI-HCl. La dépendance en température des conductivités électriques peut être décrite par un modèle de saut à portée variable quasi-unidimensionnel, et peut être reliée à une longueur caractéristique dépendante de l'unité élémentaire du polymère. Cependant, le pouvoir thermoélectrique peut montrer un comportement métallique, linéaire en température, pouvant paraître antagoniste à la conductivité électrique.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des propriétés magnétiques et calorifiques de la polyaniline dopée HCl. Les mesures en température de la capacité calorifique du polymère ont montré une contribution électronique par le biais du coefficient de SOMMERFELD, γ inféré aux électrons libres. De plus les mesures de la susceptibilité magnétique du polymère peuvent être interprétées par une localisation d'un faible pourcentage de spins à basse température, alors qu'à plus haute température son comportement constant en température de type PAULI, χ_{Pauli} est dû aux électrons de conduction. La combinaison de ces deux constantes par le biais du rapport de WILSON, a ainsi permis de démontrer le caractère métallique du polymère.

Dans une troisième partie de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à l'impact du désordre et de la densité des charges sur les propriétés de transport thermoélectriques de la polyaniline. Cette étude a été réalisée en faisant varier le taux de dopage de la polyaniline dopée à l'acide camphresulfonique.

Nous avons démontré que la conductivité électrique était optimale lorsque le taux de dopage est aux alentours de 50%. Les conductivités électriques peuvent révéler un comportement métallique au-dessus d'une température caractéristique T_{max} . Les variations relatives de la conductivité avec le dopage peuvent être interprétées soit par une augmentation de

la densité de charges, soit par le changement de conformation du polymère induit par le dopage, ou la combinaison de ces deux phénomènes. Les coefficients SEEBECK montrent également un caractère métallique et ce dernier semble être relié à T_{max} .

Nous avons également démontré que la capacité calorifique molaire par atome de la PANI-CSA est indépendante de son taux de dopage. En outre, le modèle de DEBYE, ne peut expliquer sa dépendance qu'à de faibles températures inférieures à 8K. Cependant, à plus hautes températures, l'évolution de la capacité calorifique pourrait probablement provenir de la structure linéaire du polymère.

Dans le chapitre III.2 p. 127, consacré aux propriétés thermoélectriques de la PANI-HCl, nous avons montré que certains aspects des conditions de synthèse, à savoir la température de polymérisation et la pression de pastillage, peuvent affecter les propriétés du polymère. Un autre effet qui pourrait être étudié est l'influence de la nanostructure du polymère. Celle-ci pourrait être modifiée en utilisant un milieu de synthèse spécifique, comme certains liquides ioniques ou des "templates" qu'ils soient "hard" (matrices) ou "soft" (surfactants).

Nous avons démontré que la conductivité électrique du polymère était étroitement liée à un paramètre λ lié à la longueur de son unité élémentaire. Ainsi, à l'avenir, il pourrait être intéressant de changer le polymère étudié et de voir en quoi cette longueur typique pourrait influencer les propriétés des polymères. Ces études pourraient être réalisées sur des polymères dérivés de thiophènes, comme le PEDOT, qui présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes.

D'autres polymères qui semblent attrayants du point de vue thermoélectrique sont les copolymères donneurs-accepteurs, où leurs gaps pourraient être ajustés en fonction de leurs structures et où il pourrait être intéressant de regarder cette influence sur leurs propriétés de transport.

Le chapitre IV.2 p. 177 montre que les propriétés de transport des polymères sont étroitement liées à leur conformation. Puisque l'étude réalisée sur des polymères massifs, sous forme parallélépipédique, impliquée par le processus de mesure, est un facteur limitant pour obtenir une meilleure cristallinité, l'étape suivante pourrait être de développer une technique de mesure adaptée pour les films minces. Le cas échéant, les études sur films minces

pourrait permettre d'effectuer d'autres caractérisations physiques, telles que des mesures des résistances Hall, et de les corrélérer avec le coefficient *SEEBECK* ou la capacité calorifique. De plus, cela pourrait permettre des caractérisations par microscopie à sonde locale et établir le lien entre le transport et la microstructure du polymère.

Annexes

A. Calcul de l'efficacité maximale d'un générateur Seebeck

Le rendement du module en mode générateur est alors égal au rapport entre la puissance électrique (P) délivrée avec le flux thermique entrant : $\eta_{seebeck} = \frac{P}{Q_e}$

$$P = R_C I^2 = R_C \left(\frac{a \Delta T}{R + R_C} \right)^2$$

$$\frac{\partial Q_e}{\partial t} = T_c \left(\frac{\alpha^2 \Delta T}{R + R_C} \right) + K \Delta T - \frac{R \left(\frac{a \Delta T}{R + R_C} \right)^2}{2}$$

En reportant cette expression dans les équations précédentes, les flux entrant Q_e et sortant peuvent être réécrits, en posant $r = \frac{R_C}{R}$ et $\eta_C = \frac{\Delta T}{T_c}$, l'équation I.1.15 devient :

$$\eta_{seebeck} = \frac{R_C \left(\frac{\alpha \Delta T}{R + R_C} \right)^2}{T_c \frac{a^2 \Delta T}{R + R_C} + K \Delta T - \frac{R \left(\frac{\alpha \Delta T}{R + R_C} \right)^2}{2}}$$

$$= \frac{\frac{R_C}{(R + R_C)^2} \Delta T^2 T_c \frac{\alpha^2 \Delta T}{R + R_C} + K \Delta T - \frac{R \left(\frac{\alpha \Delta T}{R + R_C} \right)^2}{2}}{\frac{\alpha^2 \Delta T^2}{\alpha^2 \Delta T} \frac{R_C (R + R_C)^2}{\frac{T_c}{R + R_C} \left(1 + \frac{K}{T_c \alpha^2} (R + R_C) - \frac{R \Delta T}{2 T_c (R + R_C)} \right)}}$$

En posant $r = \frac{R_c}{R}$:

$$\eta_{seebeck} = \frac{\Delta T}{T_c} \frac{\frac{r}{(1+r)}}{\left(1 + \frac{KR}{T_c \alpha^2} (1+r) - \frac{\Delta T}{2T_c(1+r)}\right)}$$

$$\eta_{seebeck} = \frac{\Delta T}{T_c} \frac{r}{\left(r + 1 + \frac{KR}{T_c \alpha^2} (1+r)^2 - \frac{\Delta T}{2T_c}\right)}$$

On peut alors reconnaître dans l'équation précédente le rendement de Carnot $\eta_C = \frac{\Delta T}{T_c}$, on pose également $Z = \frac{\alpha^2}{KR}$:

$$\eta_{seebeck} = \eta_C \frac{r}{\left(r + 1 + \frac{(1+r)^2}{ZT_c} - \frac{\Delta T}{2T_c}\right)}$$

Le rendement maximal de la jonction est obtenu le cas échéant pour une charge R_c optimale tel que $\frac{\partial}{\partial r} \eta_{seebeck} = 0$, impliquant alors :

$$r + 1 + \frac{(1+r)^2}{ZT_c} - \frac{\Delta T}{2T_c} - r \left(1 + \frac{2}{ZT_c} (1+r)\right) = 0$$

$$\frac{(1+r)^2}{ZT_c} - \frac{2}{ZT_c} r(1+r) = \frac{\Delta T}{2T_c} - 1 = \frac{-\bar{T}}{T_c}$$

$$(1+r)^2 - 2r(1+r) = -Z\bar{T}$$

$$r^2 = Z\bar{T} + 1$$

On peut ainsi ré-exprimer le rendement en fonction de r , en multipliant les numérateurs et dénominateurs par $(r-1)$:

$$\eta_{seebeck} = \eta_C \frac{r(r-1)}{\left(r^2 - 1 + \frac{(1+r)(r^2-1)}{ZT_c} - \frac{\Delta T}{2T_c} (r-1)\right)}$$

$$= \eta_C \frac{r(r-1)}{\left(Z\bar{T} + \frac{(1+r)\bar{T}}{T_c} - \frac{\Delta T}{2T_c} (r-1)\right)}$$

En utilisant $\Delta T + \bar{T} = T_c$, on obtient ainsi :

$$\eta_{seebeck} = \eta_C \frac{r(r-1)}{\left(Z\bar{T} + 1 - \frac{T_f}{T_c} r\right)}$$

$$\eta_{seebeck} = \eta_C \frac{(r-1)}{\left(r - \frac{T_f}{T_c}\right)}$$

A. Calcul de l'efficacité maximale d'un générateur Seebeck

Avec la valeur de r calculée précédemment :

$$\eta_{seebeck} = \eta_C \frac{\sqrt{Z\bar{T} + 1} - 1}{\sqrt{Z\bar{T} + 1} - \frac{T_f}{T_c}}$$

B. Calcul de l'efficacité maximale d'un refroidisseur Peltier

le rendement du module en mode réfrigération est alors égal au rapport entre le flux thermique sortant avec la puissance électrique (P) délivrée :

$$\eta_{Peltier} = \frac{Q_s}{P}$$

La puissance électrique fourni au couple est alors fonction de deux termes l'un issue de l'effet Seebeck et l'autre de l'effet joules :

$$P = aI\Delta T + RI^2$$

$$\frac{\partial Q_s}{\partial t} = \alpha T_f I - K\Delta T - \frac{RI^2}{2}$$

Le rendement peut être alors exprimée de la manière suivante :

$$\eta_{Peltier} = \frac{\alpha T_f I - K\Delta T - \frac{RI^2}{2}}{aI\Delta T + RI^2}$$

Le rendement maximal de la jonction est obtenu le cas échéant pour un courant électrique I optimale tel que $\frac{\partial}{\partial I}\eta_{Peltier} = 0$, cela revient alors à résoudre l'équation suivante :

$$(a\Delta T I - RI) (aI\Delta T + RI^2) - \left(\alpha T_f I - K\Delta T - \frac{RI^2}{2} \right) (a\Delta T + 2RI) = 0$$

Après simplification, l'équation précédente devient alors :

$$aRI^2 \left(\frac{\Delta T}{2} - T_f \right) + aK\Delta T\alpha^2 + 2RIK\Delta T = 0$$

On peut alors remarquer que $\frac{\Delta T}{2} - T_f = -\bar{T} = -\frac{T_f + T_c}{2}$, et on pose également $Z = \frac{a^2}{KR}$.
L'équation précédente possède deux racines :

$$I_{opt} = \frac{K\Delta T}{a\bar{T}} \left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} \right)$$

On peut alors ré-exprimer, l'expression du rendement en fonction de I_{opt} , qui après simplification donne :

$$\eta_{Peltier} = \frac{\left(T_f \left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} \right) - \bar{T} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{Z\bar{T}} \left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} \right)^2 \right)}{\Delta T \left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} \right) \left(1 + \frac{\left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} \right)}{Z\bar{T}} \right)}$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur par $Z\bar{T}$:

$$\eta_{Peltier} = \frac{\left(T_f \left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} \right) Z\bar{T} - Z\bar{T}^2 - \frac{\Delta T}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} \right)^2 \right)}{\Delta T \left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} \right) \left(Z\bar{T} + \left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} \right) \right)}$$

On peut remarquer que $\left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} \right)^2 = 2 \left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} \right) + Z\bar{T}$ et en posant $\tilde{Z} = 1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}}$ soit $Z\bar{T} = \tilde{Z} (\tilde{Z} - 2)$

$$\begin{aligned} \eta_{Peltier} &= \frac{\left(T_f \tilde{Z}^2 (\tilde{Z} - 2) - \tilde{Z} (\tilde{Z} - 2) \bar{T} - \frac{\Delta T}{2} (2\tilde{Z} + \tilde{Z} (\tilde{Z} - 2)) \right)}{\Delta T \tilde{Z} (\tilde{Z} (\tilde{Z} - 2) + \tilde{Z})} \\ &= \frac{\left(T_f \tilde{Z} (\tilde{Z} - 2) - \tilde{Z} \bar{T} + 2\bar{T} - \tilde{Z} \frac{\Delta T}{2} \right)}{\Delta T (\tilde{Z} (\tilde{Z} - 1))} \\ &= \frac{\left(T_f (\tilde{Z} - 1)^2 - T_f - \tilde{Z} T_c + 2\bar{T} \right)}{\Delta T (\tilde{Z} (\tilde{Z} - 1))} \\ &= \frac{\left(T_f (\tilde{Z} - 1)^2 + T_c - \tilde{Z} T_c \right)}{\Delta T (\tilde{Z} (\tilde{Z} - 1))} \\ &= \frac{\left(T_f (\tilde{Z} - 1)^2 + T_c (\tilde{Z} - 1) \right)}{\Delta T (\tilde{Z} (\tilde{Z} - 1))} \\ \eta_{Peltier} &= \frac{T_f}{\Delta T} \frac{\left((\tilde{Z} - 1) + \frac{T_c}{T_f} \right)}{\tilde{Z}} \end{aligned}$$

Soit en remplaçant la valeur de \tilde{Z} et en posant $\frac{T_f}{\Delta T} = \epsilon_C$, l'efficacité de Carnot :

$$\eta_{Peltier} = \epsilon_C \frac{\left(\left(1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1 \right) + \frac{T_c}{T_f} \right)}{1 \pm \sqrt{1 + Z\bar{T}}}$$

C. Dépendance en température des coefficients de transport : exemple d'un métal

On peut donc maintenant comparer deux cas différents, en modélisant de façon simple les cas d'un matériau conducteur ou semi-conducteur, et retrouver la dépendance des coefficients de transport en fonction de la température. On considérera une densité d'états en énergie constante dans le cas d'un métal (figure C.1).

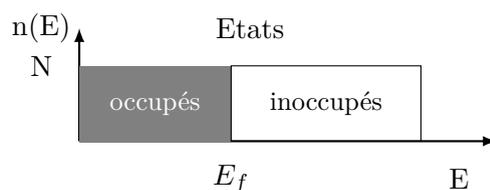


FIGURE C.1. – Densité d'états électroniques d'un métal

La relation C.1 a été introduite par DRUDE en 1900 et est souvent appelé formule de conductivité de DRUDE. Où τ est le temps de relaxation, son produit avec la vitesse de FERMIE v_F donne le libre parcours moyen électronique Λ_F . L'équation de DRUDE peut être réécrite $\sigma = \frac{q^2}{3} \Lambda_F v_F N(E_F)$ avec $N(E_F)$ la densité d'états électroniques au niveau de Fermi.

$$\sigma = \left(\frac{2g}{d} \epsilon_f N \right) \frac{q^2 \tau}{m} \quad (C.1)$$

L'équation C.2 décrit la dépendance en température du coefficient SEEBECK d'un métal, avec $k_B T_F = E_F$ l'énergie de FERMIE.

$$\alpha = \frac{d\pi^2 k_B T}{6 |e| T_f} \quad (C.2)$$

Celle-ci peut être réécrite de la chaleur spécifique électronique $C_{el} = \frac{\pi^2}{3} n \frac{k_B^2}{E_F} T$:

$$\alpha = \frac{1}{3} \frac{C_{el}}{n|e|}$$

Comme on peut le voir, le facteur correctionnel $\left(\frac{3\pi^2}{4} \frac{(k_B T)^2}{E_F^2}\right)$ de la conductivité thermique électronique d'un métal donné en équation C.3 dépend essentiellement du facteur $\frac{(k_B T)^2}{E_F^2}$, qui peut être négligé dans le cas d'un métal usuel.

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{n\tau_F}{m} k_B^2 T \left(1 - \frac{3\pi^2}{4} \frac{(k_B T)^2}{E_F^2}\right) \quad (\text{C.3})$$

On peut alors récrire la conductivité thermique électronique en fonction de la conductivité électrique

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3q} k_B^2 T \sigma(T)$$

Où l'on peut maintenant identifier la loi de WIEDMANN-FRANZ, $\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3q} k_B^2 = L_0$ avec $L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ le nombre de LORENTZ.

D. La structure de bande du polyacétylène

Comme tout les polymères de sa famille, le trans-polyacétylène est un semi-conducteur . Dans le cas du polyacétylène, si toutes les longueurs des liaisons C-C était équivalentes, il en résulterait un électrons non apparié par carbone et le polymère serait alors un métal. Hors la structure du polyacétylène est dimériser par un processus appelé instabilité de PEIERLS et résultant en une alternance de liaisons simple et double. Si l'on considère deux atomes de carbones par maille, on peut modéliser une structure de bandes simplifiés pour le polyacétylène en calculant les états propres de l'hamiltonien de su-shrieffer-heeger. Définissons alors u_n , les coordonnées du n-ième groupe CH sur la chaîne du polymère comme indiqué sur la figure XX. Fig. On peut alors approximer l'hamoltonien dû aux phonons \hat{H}_{ph} par :

$$\hat{H}_{ph} = \frac{1}{2} \sum_n^K K(u_n - u_{n+1})^2 + \frac{1}{2} M \dot{u}_n^2$$

K étant la constante de raideur du système, M étant la masse du groupe CH. Considérons par la suite le mouvement électronique sur la chaîne représenté par l'hamiltonien \hat{H}_e :

$$\hat{H}_e = - \sum_n^K t_0 (C_{n+1}^\dagger C_n + C_n^\dagger C_{n+1})$$

ou C_n^\dagger et C_n sont les opérateurs de créations et d'annihilations d'un électron sur le n-ième sites et t_0 , l'intégrale de saut représentant la probabilité de saut entre sites. Considérons pour finir, que le mouvement électronique soit couplé au phonons, l'hamiltonien de ce couplage \hat{H}_{e-ph} est alors :

$$\hat{H}_{e-ph} = - \sum_n \alpha(u_{n+1} - u_n)(C_{n+1}^\dagger C_n + C_n^\dagger C_{n+1})$$

L'hamiltonien totale, \hat{H}_{SSH} est alors, la somme des précédents hamiltoniens :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SSH} &= \hat{H}_{ph} + \hat{H}_e + \hat{H}_{e-ph} \\ &= - \sum_n^N (t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n))(C_{n+1}^\dagger C_n + C_n^\dagger C_{n+1}) + \frac{1}{2}K(u_n - u_{n+1})^2 + \frac{1}{2}M\dot{u}_n \end{aligned} \quad (D.1)$$

Considérons ensuite que la chaîne soit dimérisée, $u_n = (-1)^n u$, $N_d = N/2$, $\delta = 2\alpha u$ et deux atomes A et B, par maille (fig) correspondant aux sites A et B et, introduisons les opérateurs de création et d'annihilations phononique (a, a^\dagger) :

$$\hat{H}_{SSH}^{dim} = - \sum_n^{N_d} (t_0 - \delta)(C_n^{A\dagger} C_n^B + C_n^{B\dagger} C_n^A) + (t_0 + \delta)(C_n^{B\dagger} C_{n+1}^A + C_{n+1}^{A\dagger} C_n^B) \quad (D.2)$$

$$+ \hbar\omega_k(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2}) \quad (D.3)$$

$$\text{Avec } \omega_k = \sqrt{\frac{2K}{M}(1 - \cos(ka))}$$

Appliquons la transformé de FOURRIER sur les opérateurs d'annihilation et création pour passer dans l'espace des k :

$$C_n^A = \frac{1}{\sqrt{N_d}} \sum_k e^{-ikna} C_k^A$$

$$C_n^B = \frac{1}{\sqrt{N_d}} \sum_k e^{-ik(n+\frac{1}{2})a} C_k^B$$

L'hamiltonien D.2 devient alors :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SSH}^{dim} &= \frac{-1}{N_d} \sum_{k,k'} \left((t_0 - \delta) \left(\sum_n^{N_d} e^{-i(k-k')na} C_k^{A\dagger} C_{k'}^B e^{ik'a/2} + \sum_n^{N_d} e^{-i(k-k')na} C_k^{B\dagger} C_{k'}^A e^{-ika/2} \right) \right. \\ &\quad \left. + (t_0 + \delta) \left(\sum_n^{N_d} e^{-i(k-k')na} C_k^{B\dagger} C_{k'}^A e^{-i(k'-k/2)a} + \sum_n^{N_d} e^{-i(k-k')na} C_k^{A\dagger} C_{k'}^B e^{-i(k-k'/2)a} \right) \right) \\ &\quad + \hbar\omega_k(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

en utilisant la relation suivante :

$$\sum_n^{N_d} e^{-i(k-k')n} = N_d \delta(k, k')$$

on peut simplifier l'équation précédente :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SSH}^{dim} = & - \sum_k \left((t_0 - \delta)(C_k^{A\dagger} C_k^B e^{ika/2} + C_k^{B\dagger} C_k^A e^{-ika/2}) \right. \\ & \left. + (t_0 + \delta)(C_k^{B\dagger} C_k^A e^{ika/2} + C_k^{A\dagger} C_k^B e^{-ika/2}) \right) + \hbar\omega_k \left(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SSH}^{dim} = & - \sum_k C_k^{A\dagger} C_k^B (2t_0 \cos(ka) - 2i\delta \sin(ka)) \\ & + C_k^{B\dagger} C_k^A (2t_0 \cos(ka) + 2i\delta \sin(ka)) \\ & + \hbar\omega_k \left(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Posons $\epsilon_k = 2t_0 \cos(ka)$ et $\Delta_k = 2\delta \sin(ka)$. Pour diagonaliser \hat{H}_{SSH}^{dim} , nous allons appliquer la méthode de Bogoliubov. On suppose qu'il existe un opérateur γ_k^\dagger tel que l'hamiltonien \hat{H}_{SSH}^{dim} puisse s'écrire sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{SSH}^{dim} = \sum_n \mathcal{E}_n \gamma_n^\dagger \gamma_n + \mathcal{E}_0$$

\hat{H}_{SSH}^{dim} étant fonction des opérateurs $C_k^{A/B}$ et $C_k^{A/B\dagger}$, on va également supposé que l'opérateur γ^\dagger peut s'écrire comme une combinaison linéaire de ses opérateurs :

$$\begin{aligned} \gamma_{n,k}^\dagger &= \sum_{i=A}^B \alpha_{i,n} C_k^{i\dagger} + \beta_{i,n} C_k^i \\ \gamma_{n,k} &= \sum_{i=A}^B \overline{\alpha_{i,n}} C_k^i + \overline{\beta_{i,n}} C_k^{i\dagger} \end{aligned}$$

l'opérateur γ^\dagger doit alors vérifier les conditions d'anticommutations suivantes :

$$\begin{aligned} \left\{ \hat{H}_{SSH}^{dim}, \gamma_n^\dagger \right\} &= \mathcal{E}_n \gamma_n^\dagger \\ &= \sum_k \sum_{j=A}^B \left((\epsilon_k - i\Delta_k) \left(\alpha_{j,n} \left\{ C_k^{A\dagger} C_k^B, C_n^{j\dagger} \right\} + \beta_{j,n} \left\{ C_k^{A\dagger} C_k^B, C_n^j \right\} \right) \right. \\ &\quad \left. + (\epsilon_k + i\Delta_k) \left(\alpha_{j,n} \left\{ C_k^{B\dagger} C_k^A, C_n^{j\dagger} \right\} + \beta_{j,n} \left\{ C_k^{B\dagger} C_k^A, C_n^j \right\} \right) \right) \end{aligned}$$

En utilisant les propriétés suivantes :

$\{AB, C\} = A[B, C] + \{A, C\}B$, $\{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij}$ et $[a_i, a_j] = \{a_i, a_j\} = 0$ On remarque alors :

$$\begin{aligned}\alpha_{j,n} \{C_k^{A\dagger} C_k^B, C_k^{j\dagger}\} &= \alpha_{j,n} C_k^{A\dagger} \left[\cancel{C_k^B, C_k^{j\dagger}} + \overset{\delta_{Bj}}{\{C_k^{A\dagger}, C_k^{j\dagger}\}} C_k^B \right] = \alpha_{B,n} C_k^{A\dagger} \\ \alpha_{j,n} \{C_k^{B\dagger} C_k^A, C_n^{j\dagger}\} &= \alpha_{A,n} C_k^{B\dagger} \\ \{C_k^{A\dagger} C_k^B, C_n^j\} &= \{C_k^{B\dagger} C_k^A, C_n^j\} = 0 \\ \{\hat{H}_{SSH}^{dim}, \gamma_n^\dagger\} &= \sum_k \left(\alpha_{B,n} C_k^{A\dagger} (\epsilon_k - i\Delta_k) + \alpha_{A,n} C_k^{B\dagger} (\epsilon_k + i\Delta_k) \right)\end{aligned}$$

$\{\hat{H}_{SSH}^{dim}, \gamma_n^\dagger\}$ ne dépendant que de $C_k^{A/B\dagger}$, on en déduit que $\gamma_k^\dagger = \alpha_{A,n} C_k^{A\dagger} + \alpha_{B,n} C_k^{B\dagger}$ et $\gamma_{k,n} = \overline{\alpha_{A,n}} C_k^A + \overline{\alpha_{B,n}} C_k^B$. De plus comme $\{\hat{H}_{SSH}^{dim}, \gamma_n^\dagger\} = \mathcal{E}_n \gamma_n^\dagger$, on a :

$$\begin{aligned}\sum_k \left(\alpha_B C_k^{A\dagger} (\epsilon_k - i\Delta_k) + \alpha_A C_k^{B\dagger} (\epsilon_k + i\Delta_k) \right) \\ = \sum_k \epsilon_n (\alpha_{A,n} C_k^{A\dagger} + \alpha_{B,n} C_k^{B\dagger})\end{aligned}$$

On en déduit donc :

$$\begin{aligned}\alpha_{A,n} \mathcal{E}_n &= \alpha_{B,n} (\epsilon_k - i\Delta_k) \\ \alpha_{B,n} \mathcal{E}_n &= \alpha_{A,n} (\epsilon_k + i\Delta_k) \\ \alpha_{B,n} &= \frac{\alpha_{A,n}}{\mathcal{E}_n} (\epsilon_k + i\Delta_k) \\ \alpha_{A,n} \mathcal{E}_n &= \frac{\alpha_{A,n}}{\mathcal{E}_n} (\epsilon_k + i\Delta_k) (\epsilon_k - i\Delta_k)\end{aligned}\tag{D.4}$$

Soit

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_n^2 &= \epsilon_k^2 + \Delta_k^2 \\ \mathcal{E}_\pm &= \pm \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}\end{aligned}\tag{D.5}$$

Il existe donc deux valeurs possibles pour \mathcal{E}_n , l'une positive, \mathcal{E}_+ et l'autre négative, \mathcal{E}_- . Il reste

a expliciter les formes de $\alpha_{A,n}$ et $\alpha_{B,n}$. Pour ce faire on va utiliser le fait que $\{\gamma_n, \gamma_{n'}^\dagger\} = \delta_{n,n'}$:

$$\gamma_n \gamma_{n'}^\dagger = \overline{\alpha_{A,n}} \alpha_{A,n'} C_k^A C_k^{A\dagger} + \overline{\alpha_{A,n}} \alpha_{B,n'} C_k^A C_k^{B\dagger} + \overline{\alpha_{B,n}} \alpha_{A,n'} C_k^B C_k^{A\dagger} + \alpha_{B,n} \overline{\alpha_{B,n'}} C_k^B C_k^{B\dagger}$$

$$\gamma_{n'}^\dagger \gamma_n = \alpha_{A,n'} \overline{\alpha_{A,n}} C_k^{A\dagger} C_k^A + \alpha_{A,n'} \overline{\alpha_{B,n}} C_k^{A\dagger} C_k^B + \alpha_{B,n'} \overline{\alpha_{A,n}} C_k^{B\dagger} C_k^A + \alpha_{B,n'} \overline{\alpha_{B,n}} C_k^{B\dagger} C_k^B$$

$$\begin{aligned} \{\gamma_n \gamma_{n'}^\dagger\} &= \delta_{n,n'} \\ &= \alpha_{A,n'} \overline{\alpha_{A,n}} \{C_k^A C_k^{A\dagger}\} + \overline{\alpha_{A,n}} \alpha_{B,n'} \{C_k^A C_k^{B\dagger}\} \\ &\quad + \overline{\alpha_{B,n}} \alpha_{A,n'} \{C_k^B C_k^{A\dagger}\} + \alpha_{B,n} \overline{\alpha_{B,n'}} \{C_k^B C_k^{B\dagger}\} \end{aligned}$$

Si $n=n'$:

$$\alpha_{A,n}^2 + \alpha_{B,n}^2 = 1 \quad (D.6)$$

Si $n \neq n'$:

$$\alpha_{A,n'} \overline{\alpha_{A,n}} + \alpha_{B,n} \overline{\alpha_{B,n'}} = 0 \quad (D.7)$$

D'après les équation D.6 et D.4 on a :

$$\begin{aligned} \alpha_{A\pm}^2 + \alpha_{B\pm}^2 &= 1 \\ \alpha_{B,\pm} &= \frac{\alpha_{A,\pm}}{\mathcal{E}_\pm} (\epsilon_k + i\Delta_k) \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} \alpha_{A\pm}^2 + \frac{\alpha_{A,\pm}}{\mathcal{E}_\pm} (\epsilon_k + i\Delta_k) \frac{\overline{\alpha_{A,\pm}}}{\mathcal{E}_\pm} (\epsilon_k - i\Delta_k) &= 1 \\ 2\alpha_{A\pm}^2 &= 1 \end{aligned}$$

$$\alpha_{A\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ et } \alpha_{B,\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(\epsilon_k + i\Delta_k)}{\mathcal{E}_\pm}$$

En conséquence, si l'on pose $\mathcal{E}_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2}$

$$\gamma_+^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(C_k^{A\dagger} + \frac{(\epsilon_k + i\Delta_k)}{\mathcal{E}_k} C_k^{B\dagger} \right)$$

$$\gamma_-^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(C_k^{A\dagger} - \frac{(\epsilon_k + i\Delta_k)}{\mathcal{E}_k} C_k^{B\dagger} \right)$$

Au final, on obtient un hamiltonien pouvant s'écrire de la forme :

$$\hat{H}_{SSH}^{dim} = \sum_k \mathcal{E}_k \left(\gamma_+^\dagger \gamma_+ - \gamma_-^\dagger \gamma_- \right) + \hbar \omega_k \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

Avec :

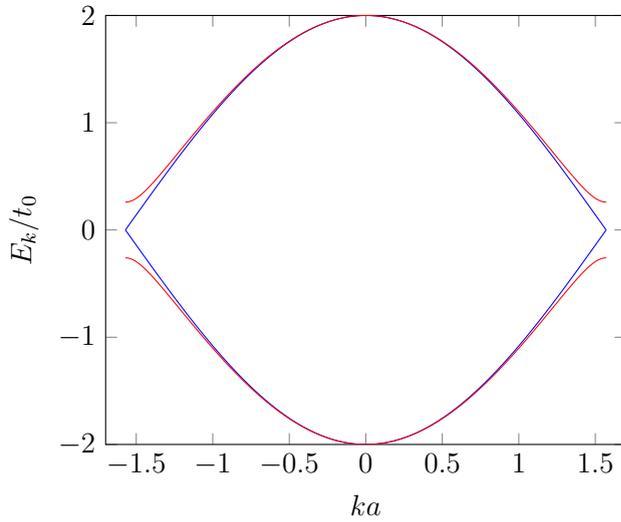
$$\mathcal{E}_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}$$

$$\gamma_\pm^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(C_k^{A\dagger} \pm \frac{(\epsilon_k + i\Delta_k)}{\mathcal{E}_k} C_k^{B\dagger} \right)$$

$$\omega_k = \sqrt{\frac{2K}{M} (1 - \cos(ka))}$$

$$\epsilon_k = 2t_0 \cos(ka)$$

$$\Delta_k = 4\alpha u \sin(ka)$$



Protocole de synthèse de la polyaniline

La synthèse de la polyaniline idéalement dopée à l'acide chlorhydrique 1M a été réalisée par polymérisation oxydative de l'aniline par le persulfate d'ammonium, dont le milieu de synthèse est gardé à une température constante par le biais d'un bain thermostaté. Quatre températures de polymérisations ont été choisies : 293 K, 280 K et 284 K et 223K.

Au préalable de chaque synthèses, l'aniline utilisée est distillée sous vide afin de purifier le produit.

Synthèse de la polyaniline et influence de la température de polymérisation

Synthèse de la polyaniline à $T_{polym}=293K$

Une première solution S_1 est réalisée en dissolvant l'aniline dans l'acide chlorhydrique 1M à une concentration de 0.8M. Une seconde solution S_2 est préparé en mélangeant le persulfate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique à une concentration de 1M. Les deux mélanges sont placés séparément dans un bain thermostaté à une température T_{polym} . Lorsque les deux solutions sont à la même température T_{polym} , la solution S_2 est ajoutée gouttes à gouttes à la première solution S_1 .

La réaction est maintenue à la température T_{polym} sous agitation pendant 24h. Après ce laps de temps, la solution est filtré par gravité. Le rétentat est rincé à l'eau désionisée, puis séché sous vide secondaire à température ambiante jusqu'à poids constant.

Une partie du rétentat sécher est prélevée et dispersé dans une solution d'ammoniac à 5% en volume. La dispersion est laissé sous agitation pendant 4h, puis filtré par gravité. Le rétentat est ensuite filtré à l'eau désionisée jusqu'à obtenir un pH neutre, puis séché à poids

constant sous vide secondaire à température ambiante.

Synthèse de la polyaniline à $T_{polym}=284K$

3.92 mL ($42.10 \cdot 10^{-3}$ mol) d'aniline sont dilués dans 40 mL d'acide chlorhydrique à 1M et mis à température dans un bêcher thermostaté (284 K). Puis 12.2554 g ($53.70 \cdot 10^{-3}$ mol) de persulfate d'ammonium sont dilués dans 40 mL d'acide chlorhydrique, le mélange est mis dans un second bain thermostaté 284K. Lorsque les deux solutions sont à la bonne température, la solution de persulfate d'ammonium est ajoutée progressivement à celle d'aniline. La polymérisation est ensuite laissée pendant 24 heures sous agitation puis récupérée par filtration. Le retentat est ensuite séché à masse constante .

Une fraction du précipité est prélevée et dispersée dans une solution d'ammoniac à 5% en volume. La dispersion est laissée sous agitation puis filtrée par gravité. Le rétentat est ensuite filtré à l'eau désionisée jusqu'à obtenir un pH neutre, puis séché à poids constant sous vide secondaire à température ambiante.

Synthèse de la polyaniline à $T_{polym}=280K$

1 mL ($10.70 \cdot 10^{-3}$ mol) d'aniline sont dilués dans 15 mL d'acide chlorhydrique à 1M et mis à température dans un bêcher thermostaté (280 K). Puis 3 g ($13.4 \cdot 10^{-3}$ mol) de persulfate d'ammonium sont dilués dans 15 mL d'acide chlorhydrique, le mélange est mis dans un second bain thermostaté 280K. Lorsque les deux solutions sont à la bonne température, la solution de persulfate est ajoutée progressivement à celle d'aniline. La polymérisation est ensuite laissée pendant 24 heures sous agitation puis récupérée par filtration. Le retentat est ensuite séché à masse constante . Une fraction du précipité est prélevée et dispersée dans une solution d'ammoniac à 5% en volume. La dispersion est laissée sous agitation puis filtrée par gravité. Le rétentat est ensuite filtré à l'eau désionisée jusqu'à obtenir un pH neutre, puis séché à poids constant sous vide secondaire à température ambiante.

Synthèse de la polyaniline à $T_{polym}=220K$

La synthèse de la polyaniline idéalement dopée à l'acide chlorhydrique 1M à 220K a été réalisée en suivant le protocole de ADAMS [159].

On mélange 1.5 mL d'aniline ($16.75 \cdot 10^{-3}$ mol) avec 50 mL HCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 16.9864 g (0.401 mol) de Chlorure de Lithium dans un premier ballon, le tout est ensuite mis sous agitation à 223 K dans un bain d'éthanol pur refroidi par un Cryoplongeur Huber TC100. Dans un second ballon, 10.1530 g de Chlorure de Lithium et 48 111 g de persulfate d'ammonium sont dissous dans 30 mL de HCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lorsque le mélange est homogène le ballon est placé dans le bain d'éthanol refroidi. Lorsque les deux solutions sont à la bonne température (220 K), la solution de persulfate d'ammonium-HCl-LiCl est ajoutée goutte à goutte dans celle d'aniline-HCl-LiCl. La réaction est ensuite laissée pendant 48 heures à 220 K sous agitation. Après 48 heures, la solution est ensuite versée dans 500 mL d'eau distillée sous agitation pendant 20 minutes puis filtrée. Le précipité est séché à masse constante.

Une fraction du précipité est prélevée et dispersée dans une solution d'ammoniac à 5% en volume. La dispersion est laissée sous agitation puis filtrée par gravité. Le rétentat est ensuite filtré à l'eau désionisée jusqu'à obtenir un pH neutre, puis séché à poids constant sous vide secondaire à température ambiante.

Influence du dopage de la polyaniline par l'acide camphresulfonique

La polyaniline préalablement synthétisée à 220 K est ensuite dédopée dans une solution d'ammoniac à 5% en volume, et séchée à masse constante. Pour redoper le polymère, il est d'abord broyé finement avec une certaine quantité d'acide camphresulfonique, puis solubilisé le méta-crésol afin d'obtenir une solution à 2% en masse [172].

La quantité d'acide camphresulfonique est ajustée pour obtenir le taux de dopage δ désiré, et le volume de méta-crésol utilisé est identique pour chaque taux de dopage (tableau D.1).

La solution est homogénéisée dans un bain à ultra-son pendant 10 min puis laissée 24h sous agitation. elle est ensuite placée dans un montage à distillation sous vide primaire à

333K afin d'évaporer le méta-crésol.

dopage (%)	PANI ²²⁰ dédopée (mg)	n_{ph-N} (10^{-3} mol)	CSA (mg)	n_{CSA} (10^{-3} mol)	n_{CSA}/n_{ph-N}
30	262	2.89	224	0.96	0.33
40	235	2.59	240	1.03	0.40
50	224	2.47	280	1.21	0.49
60	220	2.43	336	1.45	0.60
70	219	2.42	392	1.69	0.70
90	222	2.45	511	2.20	0.90

Tableau D.1. – Tableau réactionnel du dopage de la polyaniline par l'acide camphresulfonique

Bibliographie

- [1] T. J. Seebeck, “Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz,” *Annalen der Physik*, vol. 82, no. 2, pp. 133–160, 1826.
- [2] J. C. Peltier, “Nouvelles expériences sur la calorificité des courants électriques,” *Annales de Chimie et de Physique*, vol. LVI, p. 371, 1834.
- [3] W. Thomson, “4. On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents.,” *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, vol. 3, pp. 91–98, mar 1857.
- [4] M. Telkes, “The Efficiency of Thermoelectric Generators. I.,” *Journal of Applied Physics*, vol. 18, no. 12, p. 1116, 1947.
- [5] E. Altenkirch, “Über den Nutzeffekt der Thermosäule,” *Physikalische Zeitschrift*, 1909.
- [6] A. F. Ioffe, L. S. Stil’bans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, A. Gelbtuch, and G. Vineyard, “Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling,” *Physics Today*, vol. 12, p. 42, jan 1959.
- [7] V. Semenyuk and D. Protsenko, “On-chip hot spot cooling : forecasts and reality.,” in *Proceedings : 6th European Conference on Thermoelectrics*, pp. 1–6, 2008.
- [8] B. D. Reeves, C. R. G. Grenier, and A. A. Argun, “Spray coatable electrochromic dioxythiophene polymers with high coloration efficiencies,” *Macromolecules*, vol. 37, pp. 7559–7569, oct 2004.
- [9] G. Bale, A. Holland, P. Seller, and B. Lowe, “Cooled CdZnTe detectors for X-ray astronomy,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 436, pp. 150–154, oct 1999.
- [10] M. Quiret, “ Quand la chaleur se mue en électricité,” *LesEchos.fr*, vol. 19819, p. 14, 2006.

-
- [11] Y. Apertet, *Réflexions sur l'optimisation thermodynamique des générateurs thermo-électriques*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2013.
- [12] J.-P. Fleurial, "Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials," *Advances in Science and Technology (Faenza, Italy)*, vol. 24, pp. 733–744, 1999.
- [13] G. Mahan, B. Sales, and J. Sharp, "Thermoelectric Materials : New Approaches to an Old Problem," *Physics Today*, vol. 50, no. 3, p. 42, 1997.
- [14] A. DAUSCHER and B. LENOIR, *Thermoelectric materials, Recent Research Developments*. Kerala : Research Signpost, 2002.
- [15] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, "Enhancement of Thermoelectric of the Electronic Density of States," *Science*, vol. 321, no. July, pp. 1457–1461, 2008.
- [16] J. Wang, J. Wang, Z. Yang, Z. Wang, F. Zhang, and S. Wang, "A novel strategy for the synthesis of polyaniline nanostructures with controlled morphology," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 68, pp. 1435–1440, 2008.
- [17] G. A. Slack, *Thermoelectric Materials-New Directions and Approches*, vol. 478. Warrendale, Pennsylvania : Materials Research Society, 1997.
- [18] B. Lenoir, J.-P. Michenaud, and A. Dauscher, "Thermoélectricité : des principes aux applications," *Techniques de l'ingénieur Propriétés électriques et électrochimiques*, vol. TIB336DUO, may 2010.
- [19] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, and C. Uher, "Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 25, pp. 4165–4167, 2001.
- [20] A. Saramat, G. Svensson, A. E. C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan, and G. D. Stucky, "Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate Ba₈Ga₁₆Ge₃₀," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 2, p. 023708, 2006.
- [21] S.-M. Choi, M. Song, J. Moon, W.-S. Seo, and K.-W. Jang, "Thermoelectric Properties of Non-Stoichiometric β -Zn_{3.83 + δ} Sb₃ Polycrystals Sintered by a Hot-Press Method," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, p. 10MB06, oct 2013.

- [22] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, and B. B. Iversen, “Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties,” *Nature materials*, vol. 3, no. 7, pp. 458–463, 2004.
- [23] L. Hicks and M. Dresselhaus, “Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit,” *Physical Review B*, vol. 47, pp. 12727–12731, may 1993.
- [24] T. C. Harman, P. J. Taylor, D. L. Spears, and M. P. Walsh, “Thermoelectric quantum-dot superlattices with high ZT,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 29, pp. L1–L2, jan 2000.
- [25] T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. Laforge, and G. W. Turner, “Nanostructured thermoelectric materials,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 34, pp. L19–L22, may 2005.
- [26] K. E. Jasim, “Quantum Dots Solar Cells,” *Solar Cells - New Approaches and Reviews*, oct 2015.
- [27] T. Nagira, M. Ito, and S. Katsuyama, “Thermoelectric Properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ Prepared by the Polymerized Complex Method and Hot-Pressing,” *Materials Transactions*, vol. 44, no. 1, pp. 155–160, 2003.
- [28] K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura, “High-Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_2\text{-}\delta$ Single Crystals,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 4644–4647, jul 2001.
- [29] L. Onsager, “Irreversible processes,” *Phys. Rev.*, vol. 37, pp. 237–241, 1931.
- [30] H. B. Callen, “The Application of Onsager’s Reciprocal Relations to Thermoelectric, Thermomagnetic, and Galvanomagnetic Effects,” *Physical Review*, vol. 73, pp. 1349–1358, jun 1948.
- [31] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. Brooks/Cole Cengage Learning, 2002.
- [32] “IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry.”
- [33] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, and K. Reuter, *PEDOT*. Boca Raton, USA : CRC Press, nov 2010.
- [34] C.-A. Naudin and C. Clozza, “Charges,” *Ref : TIP100WEB - "Plastiques et composites"*, aug 1987.

- [35] C. Chiang, C. Fincher, Y. Park, A. Heeger, H. Shirakawa, E. Louis, S. Gau, and A. MacDiarmid, "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene," *Physical Review Letters*, vol. 39, pp. 1098–1101, oct 1977.
- [36] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x ," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 578, jan 1977.
- [37] A. J. Heeger, "Semiconducting polymers : the Third Generation.,", *Chemical Society reviews*, vol. 39, no. 7, pp. 2354–2371, 2010.
- [38] N. Dubey and M. Leclerc, "Conducting polymers : Efficient thermoelectric materials," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 49, pp. 467–475, apr 2011.
- [39] D. Venkateshvaran, M. Nikolka, A. Sadhanala, V. Lemaur, M. Zelazny, M. Kepa, M. Hurhangee, A. J. Kronemeijer, V. Pecunia, I. Nasrallah, I. Romanov, K. Broch, I. McCulloch, D. Emin, Y. Olivier, J. Cornil, D. Beljonne, and H. Sirringhaus, "Approaching disorder-free transport in high-mobility conjugated polymers," *Nature*, vol. 515, pp. 384–388, nov 2014.
- [40] H. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, and H. G. Craighead, "Polymeric Nanowire Chemical Sensor," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 671–675, apr 2004.
- [41] H.-H. Lu, C.-Y. Lin, T.-C. Hsiao, Y.-Y. Fang, K.-C. Ho, D. Yang, C.-K. Lee, S.-M. Hsu, and C.-W. Lin, "Electrical properties of single and multiple poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires for sensing nitric oxide gas," *Analytica Chimica Acta*, vol. 640, pp. 68–74, apr 2009.
- [42] M. A. Bangar, D. J. Shirale, W. Chen, N. V. Myung, and A. Mulchandani, "Single conducting polymer nanowire chemiresistive label-free immunosensor for cancer biomarker.," *Analytical chemistry*, vol. 81, pp. 2168–75, mar 2009.
- [43] Y. Karzazi, "Organic Light Emitting Diodes : Devices and applications," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 5, no. 1, pp. 1–12, 2014.
- [44] M. Defranceschi, "Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2013.

- [45] F. García-Córdova, L. Valero, Y. A. Ismail, and T. F. Otero, “Biomimetic polypyrrole based all three-in-one triple layer sensing actuators exchanging cations,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, p. 17265, oct 2011.
- [46] F. Vidal, C. Plesse, D. Teyssié, and C. Chevrot, “Long-life air working conducting semi-ipn/ionic liquid based actuator,” *Synthetic Metals*, vol. 142, no. 1, pp. 287 – 291, 2004.
- [47] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, and H. Yan, “Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells.,” *Nature communications*, vol. 5, p. 5293, jan 2014.
- [48] A. J. Heeger, “Semiconducting and Metallic Polymers : The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture),” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, pp. 2591–2611, jul 2001.
- [49] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, “Soliton excitations in polyacetylene,” *Physical Review B*, vol. 22, no. 4, pp. 2099–2111, 1980.
- [50] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, “Solitons in polyacetylene,” *Physical Review Letters*, vol. 42, no. 25, pp. 1698–1701, 1979.
- [51] D. S. Boudreaux, R. R. Chance, J. L. Brédas, and R. Silbey, “Solitons and polarons in polyacetylene : Self-consistent-field calculations of the effect of neutral and charged defects on molecular geometry,” *Physical Review B*, vol. 28, no. 12, pp. 6927–6936, 1983.
- [52] J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, J. M. André, and R. R. Chance, “Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains : An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping,” *Physical Review B*, vol. 29, pp. 6761–6773, jun 1984.
- [53] C. L. Wang, Z. B. Su, and F. Martino, “Bipolaron dynamics in nearly degenerate quasi-one-dimensional polymers,” *Physical Review B*, vol. 33, pp. 1512–1515, jan 1986.
- [54] C. K. Chiang, S. C. Gau, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, “Polyacetylene, (CH)_x : n-type and p-type doping and compensation,” *Applied Physics Letters*, vol. 33, p. 18, aug 1978.

- [55] A. G. MacDiarmid, R. J. Mammone, R. B. Kaner, S. J. Porter, R. Pethig, A. J. Heeger, and D. R. Rosseinsky, "The Concept of "Doping" of Conducting Polymers : The Role of Reduction Potentials [and Discussion]," *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 314, no. 1528, pp. 3–15, 1985.
- [56] A. G. MacDiarmid, "Synthetic metals : a novel role for organic polymers," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, pp. 2581–2590, 2001.
- [57] C. C. Han and R. L. Elsenbaumer, "Protonic acids : Generally applicable dopants for conducting polymers," *Synthetic Metals*, vol. 30, pp. 123–131, apr 1989.
- [58] W. R. Salaneck, I. Lundström, W. S. Huang, and A. G. Macdiarmid, "A two-dimensional-surface 'state diagram' for polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 13, pp. 291–297, feb 1986.
- [59] A. G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, M. Halpern, W.-S. Huang, S.-L. Mu, L. D. Naxakkara, S. W. Wu, and S. I. Yaniger, "'Polyaniline" : Interconversion of Metallic and Insulating Forms," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 121, pp. 173–180, mar 1985.
- [60] P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, "Electrochemistry of polyacetylene, (CH) x : electrochemical doping of (CH) x films to the metallic state," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 594, p. 594, 1979.
- [61] J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, and J. L. Brédas, "Influence of Interchain Interactions on the Absorption and Luminescence of Conjugated Oligomers and Polymers : A Quantum-Chemical Characterization," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, pp. 1289–1299, feb 1998.
- [62] A. B. Kaiser, "Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes," *Reports on Progress in Physics*, vol. 64, p. 1, jan 2001.
- [63] N. Mott, "Electrons in glass," *Reviews of Modern Physics*, vol. 50, pp. 203–208, apr 1978.
- [64] G. Horowitz, "Validity of the concept of band edge in organic semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, p. 115502, sep 2015.

- [65] N. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford, OUP, 2012.
- [66] N. Mott, “Metal-insulator transitions,” *Physics Today*, vol. 31, no. 11, p. 42, 1978.
- [67] D. Schafer-Siebert, S. Roth, C. Budrowski, and H. Kuzmany, “Influence of the conjugation length of polyacetylene chains on the D.C. conductivity,” *Synthetic Metals*, vol. 21, no. 1-3, pp. 285–291, 1987.
- [68] A. J. Epstein, R. W. Bigelow, H. Rommelmann, H. W. Gibson, R. J. Weagley, A. Feldblumt, D. B. Tanner, J. P. Pouget, J. C. Pouxviel, R. Comes, P. Robin, and S. Kivelson, “Density of States and Hopping Conductivity in Nearly Metallic Polyacetylene,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 117, no. 1, pp. 147–154, 1985.
- [69] S. Kivelson and A. J. Heeger, “Intrinsic conductivity of conducting polymers,” *Synthetic Metals*, vol. 22, pp. 371–384, feb 1988.
- [70] L. Pietronero, “Ideal conductivity of carbon π polymers and intercalation compounds,” *Synthetic Metals*, vol. 8, pp. 225–231, dec 1983.
- [71] U. Mizutani, *Introduction to the electron theory of Metals*. Cambridge : Cambridge University Press, 2001.
- [72] K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C.-W. Lee, and S.-H. Lee, “Metallic transport in polyaniline.,” *Nature*, vol. 441, pp. 65–8, may 2006.
- [73] P. Sheng, “Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials,” *Physical Review B*, vol. 21, pp. 2180–2195, mar 1980.
- [74] A. B. Kaiser, “Thermoelectric power and conductivity of heterogeneous conducting polymers,” *Physical Review B*, vol. 40, pp. 2806–2813, aug 1989.
- [75] P. Saini and M. Aror, “Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers, Graphene and Carbon Nanotubes,” in *New Polymers for Special Applications*, InTech, sep 2012.
- [76] A. B. Kaiser, “Systematic Conductivity Behavior in Conducting Polymers : Effects of Heterogeneous Disorder,” *Advanced Materials*, vol. 13, pp. 927–941, jul 2001.
- [77] A. Weathers, Z. U. Khan, R. Brooke, D. Evans, M. T. Pettes, J. W. Andreasen, X. Crispin, and L. Shi, “Significant Electronic Thermal Transport in the Conducting

- Polymer Poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Advanced Materials*, vol. 27, pp. 2101–2106, mar 2015.
- [78] G. H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, “Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency.,” *Nature materials*, vol. 12, pp. 719–23, aug 2013.
- [79] Y. W. Park, J. C. Woo, K. H. Yoo, W. K. Han, C. H. Choi, T. Kobayashi, and H. Shirakawa, “The electronic properties of $[\text{CH}(\text{FeCl}_4)_{0.061}]_x$,” *Solid State Communications*, vol. 46, pp. 731–734, jun 1983.
- [80] C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, A. J. Heeger, and Y. Cao, “Counterion-induced processibility of polyaniline : Thermoelectric power,” *Physical Review B*, vol. 48, pp. 14080–14084, nov 1993.
- [81] A. Shakouri and S. Li, “Thermoelectric power factor for electrically conductive polymers,” in *Thermoelectrics, 18th ICT*, no. c, (Santa Cruz, CA 95064-1077, USA), pp. 402–406, IEEE, 1999.
- [82] N. Toshima, “Conductive polymers as a new type of thermoelectric material,” *Macromolecular Symposia*, vol. 186, pp. 81–86, aug 2002.
- [83] H. Yan, N. Ohno, and N. Toshima, “Low Thermal Conductivities of Undoped and Various Protonic Acid-Doped Polyaniline Films,” *Chemistry Letters*, vol. 29, pp. 392–393, apr 2000.
- [84] Y. W. Park, “Structure and morphology : relation to thermopower properties of conductive polymers,” *Synthetic Metals*, vol. 45, pp. 173–182, nov 1991.
- [85] D. Moses and A. Denenstein, “Experimental determination of the thermal conductivity of a conducting polymer : Pure and heavily doped polyacetylene,” *Physical Review B*, vol. 30, pp. 2090–2097, aug 1984.
- [86] H. Yan, T. Ohta, and N. Toshima, “Stretched Polyaniline Films Doped by (\pm) -10-Camphorsulfonic Acid : Anisotropy and Improvement of Thermoelectric Properties,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 286, pp. 139–142, mar 2001.
- [87] N. T. Kemp, A. B. Kaiser, C.-J. Liu, B. Chapman, O. Mercier, A. M. Carr, H. J. Trodahl, R. G. Buckley, A. C. Partridge, J. Y. Lee, C. Y. Kim, A. Bartl, L. Dunsch,

- W. T. Smith, and J. S. Shapiro, "Thermoelectric power and conductivity of different types of polypyrrole," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 37, pp. 953–960, may 1999.
- [88] N. Mateeva, H. Niculescu, J. Schlenoff, and L. R. Testardi, "Correlation of Seebeck coefficient and electric conductivity in polyaniline and polypyrrole," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 6, p. 3111, 1998.
- [89] Q. Yao, L. Chen, X. Xu, and C. Wang, "The High Thermoelectric Properties of Conducting Polyaniline with Special Submicron-fibre Structure," *Chemistry Letters*, vol. 34, no. 4, pp. 522–523, 2005.
- [90] T.-C. Tsai, H.-C. Chang, C.-H. Chen, Y.-C. Huang, and W.-T. Whang, "A facile dedoping approach for effectively tuning thermoelectricity and acidity of PEDOT :PSS films," *Organic Electronics*, vol. 15, pp. 641–645, mar 2014.
- [91] Y. Xuan, X. Liu, S. Desbief, P. Leclère, M. Fahlman, R. Lazzaroni, M. Berggren, J. Cornil, D. Emin, and X. Crispin, "Thermoelectric properties of conducting polymers : The case of poly(3-hexylthiophene)," *Physical Review B*, vol. 82, p. 115454, sep 2010.
- [92] R. B. Aich, N. Blouin, A. Bouchard, and M. Leclerc, "Electrical and Thermoelectric Properties of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 4, pp. 751–757, 2009.
- [93] T. Park, C. Park, B. Kim, H. Shin, and E. Kim, "Flexible PEDOT electrodes with large thermoelectric power factors to generate electricity by the touch of fingertips," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 3, p. 788, 2013.
- [94] K. Shi, F. Zhang, C.-A. Di, T.-W. Yan, Y. Zou, X. Zhou, D. Zhu, J.-Y. Wang, and J. Pei, "Towards High Performance n-Type Thermoelectric Materials by Rational Modification of BDPPV Backbones.," *Journal of the American Chemical Society*, pp. 2–5, may 2015.
- [95] J. Jin, Q. Wang, and M. A. Haque, "Doping dependence of electrical and thermal conductivity of nanoscale polyaniline thin films," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, p. 205302, may 2010.

- [96] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, "Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *Nature materials*, vol. 10, pp. 429–33, jun 2011.
- [97] J. Li, X. Tang, H. Li, Y. Yan, and Q. Zhang, "Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 160, no. 11-12, pp. 1153–1158, 2010.
- [98] C. Oh Yoon, J. Hyun Kim, H. Kyung Sung, and H. Lee, "Electrical conductivity and thermopower of phosphoric acid doped polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 84, no. 1-3, pp. 789–790, 1997.
- [99] S. H. Lee, H. Park, W. Son, H. H. Choi, and J. H. Kim, "Novel solution-processable, dedoped semiconductors for application in thermoelectric devices," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 13380–13387, 2014.
- [100] H. Park, S. H. Lee, F. S. Kim, H. H. Choi, I. W. Cheong, and J. H. Kim, "Enhanced thermoelectric properties of PEDOT :PSS nanofilms by a chemical dedoping process," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 18, p. 6532, 2014.
- [101] S. H. Lee, H. Park, S. Kim, W. Son, I. W. Cheong, and J. H. Kim, "Transparent and flexible organic semiconductor nanofilms with enhanced thermoelectric efficiency," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 20, p. 7288, 2014.
- [102] M. Culebras, C. M. Gomez, and A. Cantarero, "Review on polymers for thermoelectric applications," *Materials*, vol. 6, no. 9, pp. 6701–6732, 2014.
- [103] Q. Yao, Q. Wang, L. Wang, Y. Wang, J. Sun, H. Zeng, Z. Jin, X. Huang, and L. Chen, "The synergic regulation of conductivity and Seebeck coefficient in pure polyaniline by chemically changing the ordered degree of molecular chains," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 8, p. 2634, 2014.
- [104] M. Culebras, C. M. Gómez, and A. Cantarero, "Enhanced thermoelectric performance of PEDOT with different counter-ions optimized by chemical reduction," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 26, p. 10109, 2014.
- [105] N. Massonnet, A. Carella, A. de Geyer, J. Faure-Vincent, and J.-P. Simonato, "Metallic behaviour of acid doped highly conductive polymers," *Chemical Science*, vol. 6, pp. 412–417, sep 2015.

- [106] J. Feng-Xing, X. Jing-Kun, L. Bao-Yang, X. Yu, H. Rong-Jin, and L. Lai-Feng, “Thermoelectric Performance of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate),” *Chinese Physics Letters*, vol. 25, pp. 2202–2205, may 2008.
- [107] Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, “Transport and EPR studies of polyaniline : A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional "metallic" states,” *Physical Review B*, vol. 45, pp. 4190–4202, feb 1992.
- [108] S. Ming, S. Zhen, K. Lin, L. Zhao, J. Xu, B. Lu, L. Wang, J. Xiong, and Z. Zhu, “Thermoelectric Performance of Donor-Acceptor-Donor Conjugated Polymers Based on Benzothiadiazole Derivatives,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 44, pp. 1606–1613, nov 2014.
- [109] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu, “Organic Thermoelectric Materials : Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently.,” *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, mar 2014.
- [110] L. Wang, C. Pan, A. Liang, X. Zhou, W. Zhou, T. Wan, and L. Wang, “The effect of the backbone structure on the thermoelectric properties of donor-acceptor conjugated polymers,” *Polym. Chem.*, vol. 8, no. 32, pp. 4644–4650, 2017.
- [111] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. McEuen, “Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 87, p. 215502, oct 2001.
- [112] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, “Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes,” *Nature*, no. 382, pp. 54–56, 1996.
- [113] J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, and R. E. Smalley, “Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 5, pp. 666–668, 2000.
- [114] M. Piao, G. Kim, G. P. Kennedy, S. Roth, and U. Dettlaff-Weglikowska, “Preparation and characterization of expanded graphite polymer composite films for thermoelectric

- applications,” *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 250, pp. 2529–2534, dec 2013.
- [115] D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J. C. J. C. Grunlan, and C. Yu, “Improved thermoelectric behavior of nanotube-filled polymer composites with poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) poly (styrenesulfonate),” *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 513–523, 2010.
- [116] G. P. Moriarty, S. De, P. J. King, U. Khan, M. Via, J. A. King, J. N. Coleman, and J. C. Grunlan, “Thermoelectric behavior of organic thin film nanocomposites,” *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, vol. 51, no. 2, pp. 119–123, 2013.
- [117] C. Yu, K. Choi, L. Yin, and J. C. Grunlan, “Correction to Light-Weight Flexible Carbon Nanotube Based Organic Composites with Large Thermoelectric Power Factors,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 10, pp. 9506–9506, 2013.
- [118] C. Bounioux, D. Pablo, M. Campoy-quiles, and M. S. Mart, “Thermoelectric composites of poly(3-hexylthiophene) and carbon nanotubes with a large power factor,” *Energy & Environmental Science*, vol. 6, pp. 918–925, 2013.
- [119] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, “Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor,” *Physical Review B*, vol. 47, pp. 16631–16634, jun 1993.
- [120] N. E. Coates, S. K. Yee, B. McCulloch, K. C. See, A. Majumdar, R. A. Segalman, and J. J. Urban, “Effect of interfacial properties on polymer-nanocrystal thermoelectric transport,” *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 1629–1633, 2013.
- [121] N. Toshima, M. Imai, and S. Ichikawa, “Organic-inorganic nanohybrids as novel thermoelectric materials : Hybrids of polyaniline and bismuth(III) telluride nanoparticles,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 40, no. 5, pp. 898–902, 2011.
- [122] S. K. Yee, N. E. Coates, A. Majumdar, J. J. Urban, and R. A. Segalman, “Thermoelectric power factor optimization in PEDOT :PSS tellurium nanowire hybrid composites,” *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 15, pp. 4024–32, mar 2013.
- [123] M. He, J. Ge, Z. Lin, X. Feng, X. Wang, H. Lu, Y. Yang, and F. Qiu, “Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering

- at the organic-inorganic semiconductor interface,” *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 8, p. 8351, 2012.
- [124] K. C. See, J. P. Feser, C. E. Chen, A. Majumdar, J. J. Urban, and R. A. Segalman, “Water-processable polymer-nanocrystal hybrids for thermoelectrics.,” *Nano letters*, vol. 10, pp. 4664–7, nov 2010.
- [125] C. Liu, F. Jiang, M. Huang, B. Lu, R. Yue, and J. Xu, “Free-Standing PEDOT-PSS/Ca₃Co₄O₉ Composite Films as Novel Thermoelectric Materials,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 40, no. 5, pp. 948–952, 2011.
- [126] Y. Du, K. Cai, S. Chen, H. Wang, S. Z. Shen, R. Donelson, and T. Lin, “Thermoelectric fabrics : toward power generating clothing.,” *Scientific reports*, vol. 5, p. 6411, 2015.
- [127] Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, and D. Zhu, “Organic thermoelectric materials and devices based on p- and n-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 7, pp. 932–937, 2012.
- [128] I. Levesque, X. Gao, C. I. Ratcliffe, D. D. Klug, J. S. Tse, N. Blouin, J.-F. Morin, and M. Leclerc, “New conjugated polymers derived from carbazole as thermoelectric materials.,” *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 871E, no. Organic Thin-Film Electronics, pp. No pp. given, Paper # : I9.41, 2005.
- [129] Y. Hiroshige, M. Ookawa, and N. Toshima, “Thermoelectric figure-of-merit of iodine-doped copolymer of phenylenevinylene with dialkoxyphenylenevinylene,” *Synthetic Metals*, vol. 157, pp. 467–474, jun 2007.
- [130] B. Zhang, J. Sun, H. E. Katz, F. Fang, and R. L. Opila, “Promising thermoelectric properties of commercial PEDOT :PSS materials and their Bi₂Te₃ powder composites,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3170–3178, 2010.
- [131] K. Kato, H. Hagino, and K. Miyazaki, “Fabrication of Bismuth Telluride Thermoelectric Films Containing Conductive Polymers Using a Printing Method,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 42, pp. 1313–1318, jul 2013.
- [132] K. Zhang, Y. Zhang, and S. Wang, “Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures.,” *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 3448–1–7, 2013.
- [133] G. Moriarty, B. Stevens, and J. Grunlan, “Promise of fully organic, high performance thermoelectric materials.,” in *Abstracts of Papers, 245th ACS National Meeting & Ex-*

- position, New Orleans, LA, United States, April 7-11, 2013, pp. POLY-592, American Chemical Society, 2013.
- [134] W. S. Huang, B. D. Humphrey, and A. G. MacDiarmid, "Polyaniline, a novel conducting polymer," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 82, pp. 2385-2400, 1986.
- [135] A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, R. W. Bigelow, H.-S. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, W.-S. Huang, and A. G. MacDiarmid, "Insulator-to-metal transition in polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 18, pp. 303-309, feb 1987.
- [136] E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis, "Polyaniline : A historical survey," *Synthetic Metals*, vol. 36, pp. 139-182, jun 1990.
- [137] Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers," *Synthetic Metals*, vol. 48, no. 1, pp. 91-97, 1992.
- [138] R. Menon, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger, and Y. Cao, "Transport in polyaniline near the critical regime of the metal-insulator transition," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 17685-17694, dec 1993.
- [139] A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, "Secondary doping in polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 69, pp. 85-92, mar 1995.
- [140] A. B. Kaiser, C.-J. Liu, P. W. Gilberd, B. Chapman, N. T. Kemp, B. Wessling, A. C. Partridge, W. T. Smith, and J. S. Shapiro, "Comparison of electronic transport in polyaniline blends, polyaniline and polypyrrole," *Synthetic Metals*, vol. 84, pp. 699-702, jan 1997.
- [141] G. Tzamalis, N. A. Zaidi, C. C. Homes, and A. P. Monkman, "Doping-dependent studies of the Anderson-Mott localization in polyaniline at the metal-insulator boundary," *Physical Review B*, vol. 66, pp. 2-9, aug 2002.
- [142] M. Novak, I. Kokanović, D. Babić, and M. Baćani, "Influence of disorder on electrical transport and magnetic properties of HCl-doped polyaniline pellets," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, pp. 1725-1729, jul 2010.
- [143] Z. a. Boeva and V. G. Sergeyev, "Polyaniline : Synthesis, properties, and application," *Polymer Science Series C*, vol. 56, no. 1, pp. 144-153, 2014.

- [144] K. Krukiewicz and A. Katunin, “The effect of reaction medium on the conductivity and morphology of polyaniline doped with camphorsulfonic acid,” *Synthetic Metals*, vol. 214, pp. 45–49, apr 2016.
- [145] I. Y. Sapurina and J. Stejskal, “Oxidation of aniline with strong and weak oxidants,” *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 82, pp. 256–275, feb 2012.
- [146] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, and E. N. Konyushenko, “Oxidation of aniline : Polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres,” *Macromolecules*, vol. 41, no. Figure 1, pp. 3530–3536, 2008.
- [147] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, “Progress in preparation, processing and applications of polyaniline,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 34, pp. 783–810, 2009.
- [148] P. M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou, and D. Djurado, “Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures,” *Synthetic Metals*, vol. 95, pp. 29–45, may 1998.
- [149] Y.-Z. Long, M.-M. Li, C. Gu, M. Wan, J.-L. Duvail, Z. Liu, and Z. Fan, “Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers,” *Progress in Polymer Science*, vol. 36, pp. 1415–1442, oct 2011.
- [150] F. F. C. Bazito, L. T. Silveira, R. M. Torresi, and S. I. Córdoba de Torresi, “On the stabilization of conducting pernigraniline salt by the synthesis and oxidation of polyaniline in hydrophobic ionic liquids.,” *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 10, pp. 1457–62, mar 2008.
- [151] E. Margaretta, C. Olmeda, and L. Yu, “Doped polyaniline in Brønsted acid ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis [trifluoromethyl(sulfonyl)]imide/ bis [trifluoromethyl(sulfonyl)]imide,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, pp. 2453–2457, 2013.
- [152] L. Oliviero, J. Barbier, and D. Duprez, “Wet air oxidation of nitrogen-containing organic compounds and ammonia in aqueous media,” feb 2003.
- [153] M. Bláha, M. Varga, J. Prokeš, A. Zhigunov, and J. Vohlídal, “Effects of the polymerization temperature on the structure, morphology and conductivity of polyani-

- line prepared with ammonium peroxodisulfate,” *European Polymer Journal*, vol. 49, pp. 3904–3911, dec 2013.
- [154] J.-C. Chiang and A. G. MacDiarmid, “‘Polyaniline’ : Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime,” *Synthetic Metals*, vol. 13, pp. 193–205, jan 1986.
- [155] P. Adams, L. Abell, A. Middleton, and A. Monkman, “Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline using dichromate oxidant.,” *Synthetic Metals*, vol. 84, pp. 61–62, jan 1997.
- [156] S. P. Armes and J. F. Miller, “Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate,” *Synthetic Metals*, vol. 22, pp. 385–393, feb 1988.
- [157] J. Stejskal, P. Kratochvíl, and A. D. Jenkins, “Polyaniline : Forms and Formation,” *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, vol. 60, no. 10, pp. 1747–1755, 1995.
- [158] E. J. Jelmy, S. Ramakrishnan, S. Devanathan, M. Rangarajan, and N. K. Kothurkar, “Optimization of the conductivity and yield of chemically synthesized polyaniline using a design of experiments,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 130, no. 2, pp. 1047–1057, 2013.
- [159] P. N. Adams, P. J. Laughlin, and A. P. Monkman, “Synthesis of high molecular weight polyaniline at low temperatures,” *Synthetic Metals*, vol. 76, pp. 157–160, jan 1996.
- [160] J. Stejskal and R. G. Gilbert, “Polyaniline. Preparation of a conducting polymer(IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, pp. 857–867, jan 2002.
- [161] K. Tzou and R. V. Gregory, “Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions,” *Synthetic Metals*, vol. 47, no. 3, pp. 267–277, 1992.
- [162] L. F. Cabeza, *Advances in Thermal Energy Storage Systems : Methods and Applications*. Woodhead Publishing, 2014.
- [163] C. Monnin, M. Dubois, N. Papaiconomou, and J.-p. Simonin, “Thermodynamics of the LiCl + H₂O System,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 47, no. 6, pp. 1331–1336, 2002.

- [164] D. Pahovnik, E. Agar, J. Vohlidal, and M. Igon, "Ionic liquid-induced formation of polyaniline nanostructures during the chemical polymerization of aniline in an acidic aqueous medium," *Synthetic Metals*, vol. 160, pp. 1761–1766, 2010.
- [165] D. Pahovnik, E. Žagar, K. Kogej, J. Vohlídal, and M. Žigon, "Polyaniline nanostructures prepared in acidic aqueous solutions of ionic liquids acting as soft templates," *European Polymer Journal*, vol. 49, pp. 1381–1390, jun 2013.
- [166] X. Li, Y. Liu, W. Guo, J. Chen, and W. He, "synthesis of spherical PANI particles via chemical polymerization in ionic liquid for high-performance supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 135, pp. 550–557, 2014.
- [167] A. Fernández, J. S. Torrecilla, J. García, and F. Rodríguez, "Thermophysical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Methylsulfate Ionic Liquids," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, pp. 1979–1983, sep 2007.
- [168] Y. Nakata, K. Kohara, K. Matsumoto, and R. Hagiwara, "Thermal Properties of Ionic Liquid + Water Binary Systems Applied to Heat Pipes," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, pp. 1840–1846, may 2011.
- [169] F. Rodrigues, G. M. Do Nascimento, and P. S. Santos, "Dissolution and doping of polyaniline emeraldine base in imidazolium ionic liquids investigated by spectroscopic techniques," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 28, pp. 666–669, 2007.
- [170] Y. Cao and P. Smith, "Liquid-crystalline solutions of electrically conducting polyaniline," *Polymer*, vol. 34, no. 15, pp. 3139–3143, 1993.
- [171] A. K. G. Catedral, M. D. and Tapia, R. V. Sarmago, J. P. Tamayo, and E. J. Del Rosario, "Effect of Dopant Ions on the Electrical Conductivity and Microstructure of Polyaniline (Emeraldine Salt)," *Science Diliman*, vol. 16, no. 2, pp. 41–46, 2004.
- [172] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, L. Abell, and A. P. Monkman, "Doping dependent transport properties of polyaniline-CSA films," *Synthetic Metals*, vol. 84, pp. 777–778, jan 1997.
- [173] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, and A. P. Monkman, "Conductivity studies of polyaniline doped with CSA," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 8, pp. 2991–3002, apr 1996.

-
- [174] Y. Ngono-Ravache, “La polymérisation : Les méthodes de polymérisation et applications | Dossier.”
- [175] O. Maldonado, “Pulse method for simultaneous measurement of electric thermopower and heat conductivity at low temperatures,” *Cryogenics*, vol. 32, pp. 908–912, jan 1992.
- [176] J. C. Lashley, M. F. Hundley, A. Migliori, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, T. W. Darling, M. Jaime, J. C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D. J. Thoma, J. L. Smith, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. R. Stewart, R. A. Fisher, and N. E. Phillips, “Critical examination of heat capacity measurements made on a quantum design physical property measurement system,” *Cryogenics*, vol. 43, no. 6, pp. 369–378, 2003.
- [177] M. Trchová, I. Šeděnková, and J. Stejskal, “In-situ polymerized polyaniline films 6. FTIR spectroscopic study of aniline polymerisation,” in *Synthetic Metals*, vol. 154, pp. 1–4, sep 2005.
- [178] S. Quillard, G. Louam, J. P. Buisson, M. Boyer, M. Lapkowski, A. Pron, and S. Lefrant, “Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline,” *Synthetic Metals*, vol. 84, pp. 805–806, jan 1997.
- [179] J. Tang, X. Jing, B. Wang, and F. Wang, “Infrared spectra of soluble polyaniline,” *Synthetic Metals*, vol. 24, pp. 231–238, 1988.
- [180] M. Trchová and J. Stejskal, “Polyaniline : The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes,” *Pure and Applied Chemistry*, no. 83.10, pp. 1803–1817, 2011.
- [181] J. L. Wheeler, M. Pugh, S. J. Atkins, and J. M. Porter, “Thermal Breakdown Kinetics of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate Measured Using Quantitative Infrared Spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 71, pp. 2626–2631, Dec 2017.
- [182] T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, and R. Jamal, “Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 90, pp. 367–372, apr 2005.
- [183] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, and T. Kawagoe, “Vibrational spectra and structure of polyaniline,” *Macromolecules*, vol. 21, pp. 1297–1305, sep 1988.

- [184] D. Yang, W. Lu, R. Goering, and B. R. Mattes, "Investigation of polyaniline processibility using GPC/UV-vis analysis," *Synthetic Metals*, vol. 159, pp. 666–674, apr 2009.
- [185] J. E. Albuquerque, L. H. C. Mattoso, D. T. Balogh, R. M. Faria, J. G. Masters, and A. G. MacDiarmid, "A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines," *Synthetic Metals*, vol. 113, pp. 19–22, jun 2000.
- [186] J. E. Albuquerque, L. H. C. Mattoso, R. M. Faria, J. G. Masters, and A. G. MacDiarmid, "Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy," *Synthetic Metals*, vol. 146, pp. 1–10, oct 2004.
- [187] M. Angelopoulos, R. Dipietro, W. Zheng, A. MacDiarmid, and A. Epstein, "Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity," *Synthetic Metals*, vol. 84, pp. 35–39, jan 1997.
- [188] X. Tang, Y. Sun, and Y. Wei, "Molecular weight of chemically polymerized polyaniline," *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, vol. 9, pp. 829–834, dec 1988.
- [189] D. Chao, J. Chen, X. Lu, L. Chen, W. Zhang, and Y. Wei, "SEM study of the morphology of high molecular weight polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 150, pp. 47–51, apr 2005.
- [190] J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, a. J. Epstein, X. Tang, and a. G. MacDiarmid, "X-ray structure of polyaniline," *Macromolecules*, vol. 24, pp. 779–789, may 1991.
- [191] M. E. Jozefowicz, R. Laversanne, H. H. S. Javadi, A. J. Epstein, J. P. Pouget, X. Tang, and A. G. MacDiarmid, "Multiple lattice phases and polaron-lattice-spinless-defect competition in polyaniline," *Physical Review B*, vol. 39, pp. 12958–12961, jun 1989.
- [192] J. P. Travers, B. Sixou, D. Berner, A. Wolter, P. Rannou, B. Beau, B. Pépin-Donat, C. Barthet, M. Guglielmi, N. Mermilliod, B. Gilles, D. Djurado, A. J. Attias, and M. Vautrin, "Is granularity the determining feature for electron transport in conducting polymers?," *Synthetic Metals*, vol. 101, pp. 359–362, may 1999.
- [193] M. Morris, H. McMurdie, E. Evans, B. Paretzkin, C. Hubbard, and S. Carmel, "Standard X-Ray diffraction Pattern Section 17," in *National Bureau of Standards Monograph 25*, p. 114, 1980.

-
- [194] H. E. Swanson and E. Tatge, "Standard X-ray Diffraction Powder Patterns," in *National Bureau of Standards Circular 539*, vol. I, p. 95, 1953.
- [195] H. Valentova, J. Proke, J. Nedbal, and J. Stejskal, "Effect of compression pressure on mechanical and electrical properties of polyaniline pellets," *Chemical Papers*, vol. 67, no. 8, pp. 1109–1112, 2013.
- [196] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavatá, J. Prokeš, M. Helmstedt, and P. Holler, "The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 96, pp. 55–61, jul 1998.
- [197] J. Proke, M. Varga, I. Kivka, A. Rudajevová, and J. Stejskal, "The influence of compression pressure on transport properties of polyaniline," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 13, p. 5038, 2011.
- [198] B. Lundberg, W. R. Salaneck, and I. Lundström, "Pressure, temperature and field dependence of hopping conduction in polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 21, pp. 143–147, 1987.
- [199] M. Reghu, C. O. Yoon, D. Moses, Y. Cao, and A. J. Heeger, "Tuning through the critical regime of the metal-insulator transition in conducting polymers by pressure and magnetic field," *Synthetic Metals*, vol. 69, pp. 329–332, mar 1995.
- [200] D. Zhang, "On the conductivity measurement of polyaniline pellets," *Polymer Testing*, vol. 26, no. 1, pp. 9–13, 2007.
- [201] A. N. Samukhin, V. N. Prigodin, L. Jastrabik, and A. J. Epstein, "Hopping conductivity of a nearly 1d fractal : a model for conducting polymers," *Physical Review B - Condensed Matter*, vol. 58, no. 17, pp. 11354–11370, 1998.
- [202] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, and L. Forro, "Hopping in disordered conducting polymers," *Physical Review B*, vol. 50, pp. 5196–5203, aug 1994.
- [203] A. L. Efros, N. V. Lien, and B. I. Shklovskii, "Variable range hopping in doped crystalline semiconductors," *Solid State Communications*, vol. 32, pp. 851–854, dec 1979.
- [204] B. Sixou, J. P. Travers, and Y. F. Nicolau, "Effect of aging induced disorder on transport properties of PANI-CSA," *Synthetic Metals*, vol. 84, pp. 703–704, jan 1997.
- [205] Z. H. Wang, A. Ray, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, "Electron localization

- and charge transport in poly(o -toluidine) : A model polyaniline derivative,” *Physical Review B*, vol. 43, pp. 4373–4384, feb 1991.
- [206] T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, *Conjugated Polymers : Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. CRC Press, 2006.
- [207] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-State Physics*, vol. III of *Advanced Texts in Physics*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [208] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. 2005.
- [209] C. Nath, A. Kumar, K.-Z. Syu, and Y.-K. Kuo, “Heat conduction in conducting polyaniline nanofibers,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 12, p. 121905, 2013.
- [210] Y. Chen, Y. Zhao, and Z. Liang, “Solution processed organic thermoelectrics : towards flexible thermoelectric modules,” *Energy & Environmental Science*, vol. 8, no. 2, pp. 401–422, 2015.
- [211] G. Ciric-Marjanovic, “Recent advances in polyaniline research : Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications,” *Synthetic Metals*, vol. 177, no. 3, pp. 1–47, 2013.
- [212] A. Ohtani, M. Abe, M. Ezoe, T. Doi, T. Miyata, and A. Miyake, “Synthesis and properties of high-molecular-weight soluble polyaniline and its application to the 4MB-capacity barium ferrite floppy disk’s antistatic coating,” *Synthetic Metals*, vol. 57, no. 1, pp. 3696–3701, 1993.
- [213] T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers Processing and Applications*. NY : CRC Press Taylor and Francis, 3 ed., 2007.
- [214] D. Babic, M. Bacani, M. Novak, and I. Kokanovic, “New aspects of variable-range-hopping conductivity in doped polyaniline,” *Croatia Chemical Acta*, vol. 83, no. 1, pp. 1 – 5, 2010.
- [215] M. Li, Y. Jun, G. Meng-Yu, H. Ling, and L. Jian-Feng, “Charge transport in conducting polyaniline co-doped with sulfosalicylic acid and dodecylbenzoyl sulfonic acid.,” *Journal of Chongqing University*, vol. 8, no. 3, pp. 170 – 174, 2009.
- [216] V. I. Krinichnyi, S. V. Tokarev, H. K. Roth, M. Schrödner, and B. Wessling, “EPR study of charge transfer in polyaniline highly doped by p-toluenesulfonic acid,” *Synthetic Metals*, vol. 156, pp. 1368–1377, dec 2006.

-
- [217] V. I. Krinichnyi, H. K. Roth, M. Schrödner, and B. Wessling, “EPR study of polyaniline highly doped by p-toluenesulfonic acid,” *Polymer*, vol. 47, pp. 7460–7468, oct 2006.
- [218] P. K. Kahol, J. C. Ho, Y. Y. Chen, C. R. Wang, S. Neeleshwar, C. B. Tsai, and B. Wessling, “Heat capacity, electron paramagnetic resonance, and dc conductivity investigations of dispersed polyaniline and poly(ethylene dioxythiophene),” *Synthetic Metals*, vol. 153, pp. 169–172, sep 2005.
- [219] P. Kahol, J. Ho, Y. Chen, C. Wang, S. Neeleshwar, C. Tsai, and B. Wessling, “On metallic characteristics in some conducting polymers,” *Synthetic Metals*, vol. 151, pp. 65–72, may 2005.
- [220] P. K. Kahol, “Pauli-like magnetic susceptibility in emeraldine base polyaniline,” *Solid State Communications*, vol. 124, pp. 93–96, oct 2002.
- [221] A. Raghunathan, P. K. Kahol, J. C. Ho, Y. Y. Chen, Y. D. Yao, Y. S. Lin, and B. Wessling, “Low-temperature heat capacities of polyaniline and polyaniline polymethylmethacrylate blends,” *Physical Review B*, vol. 58, pp. R15955–R15958, dec 1998.
- [222] T. H. Gilani, “Evidence for metal-like electronic contribution in low-temperature heat capacity of polypyrrole,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 41, pp. 19204–19207, 2005.
- [223] Y. Long, J. Luo, J. Xu, Z. Chen, L. Zhang, J. Li, and M. Wan, “Specific heat and magnetic susceptibility of polyaniline nanotubes : inhomogeneous disorder,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 16, pp. 1123–1130, feb 2004.
- [224] C. Fite, Y. Cao, and A. J. Heeger, “Magnetic susceptibility of crystalline polyaniline,” *Solid State Communications*, vol. 70, pp. 245–247, apr 1989.
- [225] P. K. Kahol, W. R. Spencer, N. J. Pinto, and B. J. McCormick, “Magnetic-susceptibility analysis of polyaniline and its derivatives in terms of triplet bipolarons,” *Physical Review B*, vol. 50, pp. 18647–18650, dec 1994.
- [226] V. I. Krinichnyi, “Dynamics of spin charge carriers in polyaniline,” *Applied Physics Reviews*, vol. 1, p. 021305, jun 2014.
- [227] A. Raghunathan, T. S. Natarajan, G. Rangarajan, S. K. Dhawan, and D. C. Trivedi, “Charge-Transport and Optical and Magnetic-Properties of Polyaniline Synthesized

- With Use of Organic-Acids,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 20, pp. 13189–13196, 1993.
- [228] Y. Long, Z. Chen, J. Shen, Z. Zhang, L. Zhang, H. Xiao, M. Wan, and J. L. Duvail, “Magnetic properties of conducting polymer nanostructures.,” *The journal of physical chemistry. B*, vol. 110, pp. 23228–33, nov 2006.
- [229] P. K. Kahol, A. Raghunathan, and B. J. McCormick, “A magnetic susceptibility study of emeraldine base polyaniline,” *Synthetic Metals*, vol. 140, pp. 261–267, feb 2004.
- [230] M. Novak, I. Kokanović, M. Baćani, and D. Babić, “Interplay of Curie-type and Pauli-type magnetic susceptibilities in HCl-doped polyaniline pellets,” *The European Physical Journal B*, vol. 83, pp. 57–61, sep 2011.
- [231] N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, and Y. Cao, “Paramagnetic susceptibility of highly conducting polyaniline : Disordered metal with weak electron-electron interactions (Fermi glass),” *Physical Review B*, vol. 49, pp. 5988–5992, mar 1994.
- [232] H. Kamimura, “Diagonal and off-diagonal correlation effects in anderson-localized states,” *Philosophical Magazine Part B*, vol. 42, pp. 763–779, dec 1980.
- [233] P. Fulde, “Homogeneous Metallic Systems,” in *Electron Correlations in Molecules and Solids*, ch. 10, pp. 223–251, Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- [234] K. Lee, A. J. Heeger, and Y. Cao, “Reflectance spectra of polyaniline,” *Synthetic Metals*, vol. 72, no. 1, pp. 25–34, 1995.
- [235] A. C. Hewson, “Fermi Liquid Theories,” in *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (W. N. Adger and A. Jordan, eds.), pp. 103–134, Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2012.
- [236] P. Fulde, *Correlated Electrons in Quantum Matter*. World Scientific, 2012.
- [237] S. J. Varma, F. Xavier, S. Varghese, and S. Jayalekshmi, “Synthesis and studies of exceptionally crystalline polyaniline thin films,” *Polymer International*, vol. 61, no. 5, pp. 743–748, 2012.
- [238] S. Saravanan, C. Joseph Mathai, M. R. Anantharaman, S. Venkatachalam, and P. V. Prabhakaran, “Investigations on the electrical and structural properties of polyaniline doped with camphor sulphonic acid,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, no. 7, pp. 1496–1501, 2006.

- [239] W. Łużny, E. J. Samuelsen, D. Djurado, and Y. F. Nicolau, "Polyaniline protonated with camphorsulfonic acid : modelling of its crystalline structure," *Synthetic Metals*, vol. 90, pp. 19–23, oct 1997.
- [240] W. Łużny, E. Bańka, W. Łużny, and E. Bańka, "Relations between the Structure and Electric Conductivity of Polyaniline Protonated with Camphorsulfonic Acid," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 425–429, jan 2000.
- [241] B. Wessling, D. Srinivasan, G. Rangarajan, T. Mietzner, and W. Lennartz, "Dispersion-induced insulator-to-metal transition in polyaniline," *The European Physical Journal E*, vol. 2, no. 3, pp. 207–210, 2000.
- [242] B. R. Manjunath, A. Venkataraman, and T. Stephen, "The effect of moisture present in polymers on their x-ray diffraction patterns," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 17, pp. 1091–1099, apr 1973.
- [243] H. K. Chaudhari and D. S. Kelkar, "X-ray diffraction study of doped polyaniline," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 62, pp. 15–18, oct 1996.
- [244] H. Anno, M. Hokazono, F. Akagi, M. Hojo, and N. Toshima, "Thermoelectric Properties of Polyaniline Films with Different Doping Concentrations of (\pm)-10-Camphorsulfonic Acid," *Journal of Electronic Materials*, vol. 42, pp. 1346–1351, jul 2013.
- [245] R. Menon, C. O. Yoon, D. Moses, and A. J. Heeger, "Metal-insulator transition in doped conducting polymers," in *Handbook of Conducting Polymers* (T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, and R. A. Elsenbaumer, eds.), ch. 2, pp. 27–84, crc press ed., 1998.
- [246] J. K. Avlyanov, Y. Min, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, "Polyaniline : conformational changes induced in solution by variation of solvent and doping level," *Synthetic Metals*, vol. 72, no. 1, pp. 65 – 71, 1995.
- [247] B. Beau, J. P. Travers, and E. Banka, "NMR evidence for heterogeneous disorder and quasi-1D metallic state in polyaniline CSA," *Synthetic Metals*, vol. 101, no. 1, pp. 772–775, 1999.
- [248] C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, Y. Cao, and A. J. Heeger, "Thermoelectric power of doped polyaniline near the metal-insulator transition," *Synthetic Metals*, vol. 69, pp. 273–274, mar 1995.

- [249] R. D. Barnard, "Interpretation of Thermopowers of Noble Metal Alloys," *Philosophical Magazine*, vol. 17, no. 145, pp. 185–193, 1968.
- [250] R. D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys*. Taylor & Francis, 1972.
- [251] A. Avogadro, S. Aldrovandi, F. Borsa, and G. Carini, "Specific-heat study of low-energy excitations in glasses," *Philosophical Magazine B*, vol. 56, pp. 227–236, aug 1987.
- [252] P. D. Davidse, H. I. Waterman, and J. B. Westerdijk, "Sound velocity and young's modulus in polyethylene," *Journal of Polymer Science*, vol. 59, pp. 389–400, jun 1962.
- [253] J. W. Ballou and S. Silverman, "Young's modulus of elasticity of fibers and films by sound velocity measurements," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 16, pp. 113–119, oct 1944.
- [254] W. Li and M. Wan, "Porous polyaniline films with high conductivity," *Synthetic Metals*, vol. 92, pp. 121–126, jan 1998.
- [255] Y. V. Cheban, S. F. Lau, and B. Wunderlich, "Analysis of the contribution of skeletal vibrations to the heat capacity of linear macromolecules in the solid state," *Colloid & Polymer Science*, vol. 260, no. 1, pp. 9–19, 1982.
- [256] B. Wunderlich, "The heat capacity of polymers," *Thermochimica Acta*, vol. 300, no. 1-2, pp. 43–65, 1997.
- [257] I. Perepechko, *Low-Temperature Properties of Polymers*. Elsevier Science, 2013.

Communications affichées :

- "Propriétés thermoélectriques du polymère conducteur PANI-HCl ", Groupe de Recherche de thermoélectricité, 9-10 décembre 2013, Nancy, D. Brault, P. Limelette, B. Schmaltz, M. Guineau, C. Autret-Lambert, S. Roger, V. Grimal, and F. Tran Van.
- "Etude des propriétés électroniques et thermoélectriques de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique", Sciences et Technologies des Systèmes pi-Conjugués, 12-16 octobre 2015, Angers, D. Brault, B. Schmaltz, P. Limelette, F. Tran Van.

Communications orales :

Al Zohbi F., Brault D., Schmaltz B., Ghamouss F., Abarbri M., Limelette P., Oyharçabal M., Sipos K, Tran-Van F., Polymères conducteurs pour le stockage et la conversion d'énergie : "Supercondensateurs et conversion thermoélectrique", CarbonInspired 2.0, Bordeaux, France (2014).

Publications :

- Limelette, P. ; Schmaltz, B. ; Brault, D. ; Guineau, M. ; Autret-Lambert, C. ; Roger, S. ; Grimal, V. & Tran Van, F., "Conductivity scaling and thermoelectric properties of polyaniline hydrochloride", Journal of Applied Physics, 2014 , 115 , 033712
- Limelette, P. ; Schmaltz, B. ; Brault, D. & Tran Van, F., "Metallic-like Wilson ratio in the polyaniline hydrochloride conducting polymer", Journal of Applied Physics, 2015 , 117 , 123907
- Brault, D. ; Lepinoy, M. ; Limelette, P. ; Schmaltz, B. & Van, F. T., "Electrical transport crossovers and thermopower in doped polyaniline conducting polymer", Journal of Applied Physics, 2017 , 122 , 225104

Résumé :

Dans le contexte actuel de recherche d'efficacité énergétique, c'est-à-dire de maîtrise de l'énergie incluant la valorisation de l'énergie perdue, ce projet de thèse propose de synthétiser et caractériser les propriétés thermoélectriques de la polyaniline dopée. Nous avons ainsi synthétisé plusieurs échantillons de polyaniline et étudié l'influence des conditions de synthèse, du taux de dopage, du type de dopant, du taux de cristallinité ou de la mise en forme du matériau fini sur leurs propriétés thermoélectriques.

Tout d'abord, nous avons mesuré les dépendances en température des conductivités électriques et thermiques ainsi que du coefficient Seebeck de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique (Pani/HCl). Nous avons montré que lors de la synthèse, une température de polymérisation basse (223K) permet d'obtenir de meilleures conductivités électriques et donc des propriétés thermoélectriques améliorées. D'autre part, la valeur de la pression utilisée pour compresser le matériau et le mettre en forme doit être assez élevée (1.109GPa) pour optimiser les performances thermoélectriques. Afin de mieux comprendre les propriétés de transport de la polyaniline dopée au chlorure, nous nous sommes ensuite intéressés à ses propriétés magnétiques et calorifiques. Les mesures de la susceptibilité magnétique et de la capacité calorifique du polymère dopé en fonction de la température ont ainsi permis de déterminer la nature de ses états électroniques et de déduire le type de transport au sein du polymère. Enfin, nous avons synthétisé et étudié la polyaniline dopée au camphresulfonate en faisant varier le taux de dopage entre 30% et 90%. Les mesures de conductivités électriques, thermiques et du coefficient Seebeck en fonction de la température montrent qu'un optimum peut être trouvé pour un taux de dopage de 50%.

Mots clés : thermoélectricité, polymères conducteurs, propriétés de transport, polyaniline, dopant camphresulfonate

Abstract

In the actual frame of energy efficiency research, namely, the energy management including wasted energy, this PhD project deals with the synthesis and characterization of thermoelectric properties of doped polyaniline. Consequently, polyanilines have been synthesized and the effect of the synthesis conditions, the doping level, the type of dopant, the crystallinity or the sample preparation of the final material on the thermoelectric properties have been studied.

Firstly, we measured the thermal dependencies of electrical and thermal conductivities as well as Seebeck coefficient hydrochloric acid doped polyaniline (Pani/HCl). We showed that a low polymerization temperature (223K) lead to better electric conductivity and so improved thermoelectric properties. On the other side, the pressure used to compress powders should as high as 1.109GPa to optimize the thermoelectric performance. Then, in order to have a better understanding of the transport properties of chloride doped polyaniline, we investigate the magnetic and thermal properties. Measurements of the specific heat and the magnetic susceptibility of chloride doped polyaniline as a function of the temperature allowed to determine the electronic states and the mechanism of transport in the polymer chains. Finally, we synthesized and studied camphorsulfonate doped polyaniline by varying the doping level between 30% and 90%. The electrical, thermal conductivities and Seebeck coefficient as a function of the temperature show clearly on optimum of doping level at 50% with camphorsulfonate doping agent.

Keywords : thermoelectricity, conducting polymers, transports properties, polyaniline, camphorsulfonate doping