École Doctorale n°104 : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
UMR CNRS 8207 : Unité Matériaux Et Transformations

THÈSE DE DOCTORAT

Matériaux composites fonctionnels aux propriétés piézoélectriques et thermoélectriques ajustables

Présentée et soutenue publiquement le 02 Octobre 2025 par

Thibaut MOREL

Pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université de Lille**

Spécialité de Doctorat : Milieux denses, **Matériaux** et Composants

Composition de jury :

Mme Laure BINIEK	CR - ICS - Université de Strasbourg	Rapportrice
M. Lionel FLANDIN	PR - LEPMI - Université de Savoie	Rapporteur
M. Philippe POULIN	PR - CRPP - Université de Bordeaux	Président du jury
Mme Sophie BARRAU	PR - UMET - Université de Lille	Directrice de thèse
M. Jean-François BRUN	MCF - UMET - Université de Lille	Co-Encadrant de thèse

Premièrement, je voudrais exprimer ma gratitude et mes remerciements envers ma direction de thèse, ou plutôt encadrement de thèse, Sophie et Jean-François. Merci de m'avoir offert l'opportunité d'effectuer ce doctorat et de m'avoir encadré, suivi, conseillé, et beaucoup appris en partageant votre expertise scientifique durant ces trois années. Votre façon de m'encadrer m'a permis de vivre trois années très agréables et enrichissantes, tant humainement que scientifiquement.

Je tiens à remercier aussi les membres du jury, rapporteurs et examinateurs, pour leur disponibilité et le temps qui m'a été accordé pour l'évaluation de cette thèse.

Je suis reconnaissant envers l'Université de Lille, en particulier le laboratoire UMET, de m'avoir offert la possibilité d'effectuer cette thèse de doctorat, et qui l'ont soutenue durant afin d'assurer son bon déroulement.

Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer et travailler sans qui cette thèse n'aurait pas pu être effectuée, avec, notamment, les ingénieurs et techniciens pour l'aide factuelle : Adeline, Alex, Ahmed, Jean-François, Johan, etc. Je souhaite remercier également chaleureusement le personnel administratif pour leur aide précieuse dans les démarches et la gestion quotidienne. De plus, je remercie tous les permanents, et non-permanents, de l'équipe ISP et en particulier ceux de l'équipe "Structure et Propriétés" pour cette convivialité et leur expertise scientifique.

Bien sûr, un grand merci à tous les doctorants (ou post-doc) avec qui j'ai pu travailler, échanger, partager des moments de vie et des rires, ce qui m'a permis de vivre trois belles années, et en particulier ceux du bureau 210 : Michèle, Sylvain, Mélanie, Roberto, Cédric, Léo, Hélène, Mouloud… (et Ahmed, t'en fais quasiment partie aussi). Vive les fléchettes pour décompresser. Une attention particulière pour ma Mich', tu sais déjà tout (que du bonheur et des bonnes ondes), et je te le confirme ici.

Merci aussi à mes potes de toujours (qui se reconnaîtront s'ils lisent), je vais faire très court mais merci pour tout, tous ces moments, ces week-ends, ces soirées, etc, notamment pour m'avoir permis de penser à bien autre chose que la thèse lors de nos moments partagés.

Évidemment, merci à ma Clem, ma ClemBo, ma concubine ou ma meilleure amie, plus fréquemment les deux simultanément. Je vais être concis, j'aurais pu écrire plusieurs paragraphes mais simplement merci d'être venue dans le Nord avec moi pour ces trois années de thèse, merci de m'avoir supporté (et de toujours le faire), merci pour tous les moments passés ensemble et tous ceux à venir. Merci d'être qui tu es.

Pour finir, "last but not least", merci à ma famille d'avoir toujours été là, un pilier essentiel dans mon équilibre. Ici aussi un paragraphe n'aurait pas suffi pour tout décrire mais de la grande famille Pillon jusqu'à mon papa merci merci merci. Une pensée affectueuse toute particulière à mon frère et sa petite famille et, évidemment, à ma maman, je n'ai pas les mots mais merci pour qui tu es et tout ce que tu as fait pour moi depuis toujours.

J'aimerais aussi dédier cette thèse à ceux qui ne sont malheureusement plus là, Mamie, Pépé, Michel, et particulièrement Mémé et Coralie, tout ça, c'est aussi pour vous, et grâce à vous.

SYMBOLES & ABRÉVIATIONS 2

INTRODUCTION GÉNÉRALE 4

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART 8
INTRODUCTION DU CHAPITRE 9
I. LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 10
II. LA THERMOÉLECTRICITÉ 21
III. LES NANOTUBES DE CARBONE ET COMPOSITES ASSOCIÉS 40
OBJECTIFS DE CETTE ÉTUDE 55

CHAPITRE 2. MATÉRIAUX & MÉTHODES 56
I. MATÉRIAUX 57
II. PROCÉDÉ D'ÉLABORATION DES ÉCHANTILLONS COMPOSITES 59
III. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION 61

CHAPITRE 3. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, PIÉZOÉLECTRIQUES & THERMOÉLECTRIQUES DE MATÉRIAUX COMPOSITES MCNTI/P(VDF-CO-TRFE) 80
INTRODUCTION DU CHAPITRE 81
I. CARACTÉRISATION DE LA MATRICE COPOLYMÈRE P(VDF-CO-TRFE) 82
II. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, MORPHOLOGIQUES, MÉCANIQUES ET DE PERCOLATION ÉLECTRIQUE 87
III. PROPRIÉTÉS ÉLECTROACTIVES DES COMPOSITES 99
IV. PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES 104
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3 115

CHAPITRE 4. INFLUENCE DU TYPE DE NANOTUBES DE CARBONE 116
INTRODUCTION DU CHAPITRE 117
I. INFLUENCE DU TYPE DE NANOTUBES DE CARBONE SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS DE CONDUCTION ÉLECTRIQUE 118
II. INFLUENCE DU TYPE DE NANOTUBES DE CARBONE SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTROACTIVES 123
III. INFLUENCE DU TYPE DE NANOTUBES DE CARBONE SUR LES PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES 128
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4 143

CHAPITRE 5. FONCTIONNALISATION DES NANOTUBES DE CARBONE 144
INTRODUCTION DU CHAPITRE 145
I. PRÉSENTATION DE LA FONCTIONNALISATION 146
II. INFLUENCE DE LA FONCTIONNALISATION SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS DE CONDUCTION ÉLECTRIQUE DES COMPOSITE 152
III. INFLUENCE DE LA FONCTIONNALISATION SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTROACTIVES 157
IV. INFLUENCE DE LA FONCTIONNALISATION SUR LES PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES 164
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5 172

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES 174

ANNEXES 180

RÉFÉRENCES 191

RÉSUMÉ 202

ABSTRACT 203

Symboles & Abréviations

Symboles

d_{xy} : Coefficient piézoélectrique

ε* : Permittivité diélectrique complexe

ε' : Constante diélectrique (Partie réelle de la permittivité diélectrique complexe)

ε'' : Pertes diélectriques (faisant parti de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe)

ε_0 : Permittivité du vide

χ_c : Taux de cristallinité

DFE : Phase cristalline du P(VDF-co-TrFE) dite défectueuse

FE : Phase cristalline du P(VDF-co-TrFE) "classique" (ferroélectrique)

PE : Phase cristalline paraélectrique du P(VDF-co-TrFE)

E : Champ électrique

E_c : Champ coercitif

P_r : Polarisation rémanente

P_s : Polarisation de saturation

$P_{s'}$: Polarisation spontanée

T_c : Température de Curie

σ : Conductivité électrique

R : Résistance

ρ : Résistivité

F : Facteurs de corrections géométriques

Φ_c : Seuil de percolation électrique

κ : Conductivité thermique

C_p : Capacité thermique

ρ_m : Masse volumique

α : Diffusivité thermique

S : Coefficient Seebeck

V : Tension

I : Courant

T : Température

ΔV : Différence de potentiel

ΔT : Différence de température

PF : Facteur de puissance thermoélectrique

ZT : Figure de mérite thermoélectrique

Δl : Allongement

Abréviations

PVDF : Poly(fluorure de vinylidène)

P(VDF-co-TrFE) : Poly(flurore de vinylidene-co-trifluoroéthylène)

MCNT : Nanotubes de carbone multifeuillets

SCNT : Nanotubes de carbone monofeuillet

AgNF : Nanofils d'Argent

MCNTx (x = i, n) : Nanotubes de carbone multifeuillets dont le fournisseur est IoLiTec® ou Nanocyl

MCNT-f-c/nc : Nanotubes de carbone fonctionnalisés (c = par voie covalente ; nc = non-covalente)

MCNTi-X (X = COOH, OH, NH_2, Pyr, PyrBr, PyrPMMA) : Nanotubes de carbone fonctionnalisés avec l'agent fonctionnalisant correspondant à X

Pyr : Pyrène avec un groupement -OH

PyrBr : Pyrène avec un groupe bromé attaché

PyrPMMA : Pyrène greffé de chaînes de PMMA

PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)

TFA : Thin Film Analyzer

VDP : Van Der Pauw

DMF : N,N-Diméthylformamide

THF : Tétrahydrofurane

Introduction générale

Dans un monde confronté à des défis énergétiques et environnementaux croissants, la valorisation des pertes énergétiques représente un enjeu majeur. Parallèlement, la nécessaire décarbonation de l'activité humaine implique des besoins en énergie électrique de plus en plus importants. Selon l'Agence Internationale de l'Energie, l'énergie réellement utilisable ne représente que 70% de l'énergie disponible mondialement[1]. Par ailleurs, plusieurs études s'accordent sur le fait que 66% de l'énergie primaire consommée par les activités humaines est dissipée sous forme de chaleur[2]. De plus, d'autres formes d'énergie non exploitées s'ajoutent à ces pertes. Les infrastructures industrielles, le transport, les milieux naturels, l'activité humaine, tous génèrent de l'énergie non-récupérée, y compris mécanique. Toutes ces sources d'énergies perdues ou non exploitées mettent en lumière l'urgence d'améliorer l'efficacité énergétiques de nos systèmes, tout en développant des systèmes innovants permettant de valoriser ces énergies "environnantes" perdues.

Afin de répondre à ces besoins, les générateurs thermoélectriques représentent une première solution prometteuse, l'énergie thermique étant la principale source d'énergie perdue. Ils permettent, sur une large plage de température, de convertir l'énergie thermique en énergie électrique en exploitant l'effet Seebeck. Ce processus s'effectue sans production de déchets chimiques durant leur fonctionnement. Cependant, la chaleur n'est pas la seule forme d'énergie perdue non valorisée. Les dispositifs piézoélectriques permettent de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique. Grâce à l'effet piézoélectrique direct, ils sont en capacité de générer une tension lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Leurs performances sont caractérisées par leur coefficient piézoélectrique, qui traduit la capacité de transformer ces déformations mécaniques en énergie électrique.

Comme le montre la Figure 1, les matériaux piézoélectriques ou thermoélectriques les plus performants étudiés à ce jour sont de nature inorganique. En piézoélectricité, le coefficient piézoélectrique le plus élevé est obtenu avec le PZT (Plomb-Zirconium-Titane), suivi du titanate de baryum ($BaTiO_3$), tous deux affichant des valeurs supérieures à une centaine de $pC.N^{-1}$. En thermoélectricité, les performances les plus élevées, caractérisées par la figure de mérite thermoélectrique, sont obtenues avec des semi-conducteurs à base de tellure (comme BiSbTe) et/ou de plomb (PbSe, PbTe). À température ambiante, le tellurure de bismuth (Bi_2Te_3) et ses dérivés présentent les meilleures performances. Cependant, ces matériaux partagent plusieurs inconvénients : ils contiennent de terres rares ou des éléments chimiques toxiques, sont onéreux, lourds et mécaniquement rigides.

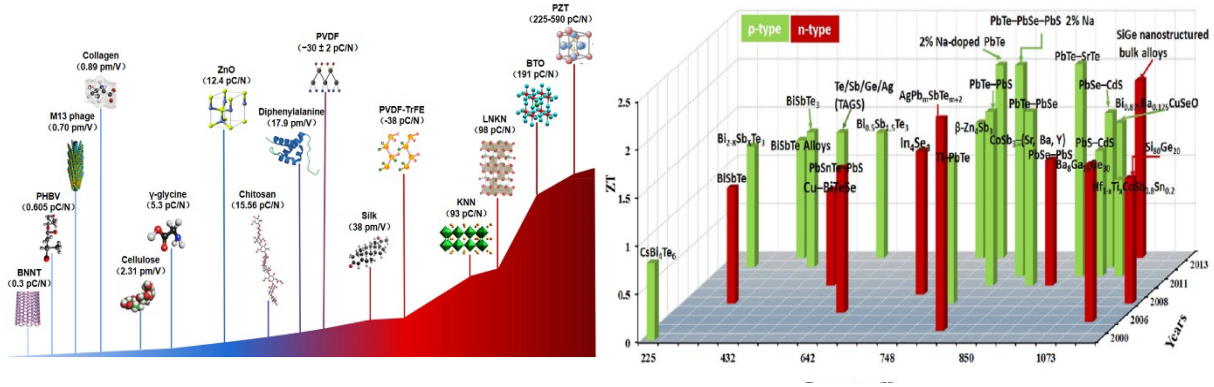


Figure 1. a) Coefficients piézoélectriques des matériaux les plus communs, à température ambiante[3] , b) Figures des mérites des matériaux thermoélectriques les plus performants en fonction de la température[4].

Afin de pallier aux limites des matériaux inorganiques, une nouvelle classe de matériaux a suscité un intérêt croissant dans ces deux domaines au cours de la dernière décennie : les matériaux organiques à base de polymères. Ceux-ci présentent plusieurs avantages : ils sont généralement moins coûteux, légers, flexibles et plus faciles à mettre en œuvre. La découverte des biopolymères piézoélectriques ainsi que la mise en évidence des propriétés piézoélectriques élevées du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), et de ses copolymères, ont conduit à l'étude de matériaux piézoélectriques polymères. L'émergence des polymères dans les applications thermoélectriques profite du développement de l'électronique organique, initialement dans les domaines du photovoltaïque, des diodes électroluminescentes (OLED) ou des transistors à effet de champ. Des polymères semi-conducteurs, communément appelés polymères conducteurs, tels que le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), la polyaniline (PANI) et le poly(3-hexylthiophène) (P3HT), ainsi que leurs dérivés, ont ainsi été investigués pour leur potentiel dans le domaine des thermoélectriques organiques.

Cependant, les performances de ces polymères, en piézoélectricité comme en thermoélectricité, restent inférieures à celles des matériaux inorganiques. Afin d'améliorer leurs propriétés, le développement de matériaux composites, avec l'incorporation de charges, est exploré. Parmi les premières charges utilisées figurent des matériaux inorganiques de référence tels que des nanoparticules de PZT pour la piézoélectricité ou de Bi_2Te_3 pour la thermoélectricité. Toutefois, elles conservent leurs inconvénients tels que la toxicité, la rigidité et une densité élevée. L'utilisation de charges organiques a donc été envisagée dans le but de développer des composites moins toxiques, plus légers, flexibles, faciles à mettre en œuvre, le tout en améliorant les propriétés intrinsèques des polymères.

Parmi ces charges organiques, les nanotubes de carbone se distinguent par leur facteur de forme très élevé, leurs excellentes propriétés mécaniques couplées à leur légèreté ainsi qu'une

conductivité électrique très élevée. Lorsque ces charges conductrices sont introduites dans une matrice polymère piézoélectrique, à une fraction inférieure au seuil de percolation électrique, les propriétés piézoélectriques du composite peuvent être augmentées[3]. Lorsque leur fraction volumique dépasse le seuil de percolation, le composite devient conducteur électrique et des propriétés thermoélectriques sont observées[4]. La conductivité thermique du composite reste faible grâce aux interfaces créées entre la matrice polymère et les charges.

Cette thèse s'intéresse aux propriétés piézoélectriques et thermoélectriques de matériaux composites, basés sur une matrice piézoélectrique organique (P(VDF-co-TrFE)). Le premier objectif consiste à investiguer l'influence de la fraction de nanotubes de carbone dispersés dans la matrice polymère sur les propriétés piézoélectriques et thermoélectriques des composites, en lien avec la structure.

Ainsi, ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le **Chapitre 1** présente une étude bibliographique sur les notions théoriques de la piézoélectricité et la thermoélectricité. Un état de l'art exhaustif des matériaux classiquement étudiés dans ces deux domaines est effectué, avec une présentation de la matrice (P(VDF-co-TrFE)) et une description détaillée des nanotubes de carbone et des composites à matrice polymère associés. La possibilité de fonctionnaliser les nanotubes par différentes méthodes est également présentée.

Le **Chapitre 2** décrit les matériaux utilisés expérimentalement, les protocoles d'élaboration des échantillons composites ainsi que les méthodes de caractérisation employées.

Le **Chapitre 3** porte sur l'étude de l'incorporation de nanotubes de carbone multifeuillets dans la matrice P(VDF-co-TrFE), pour des fractions massiques allant de 0,1 wt% à 50 wt%. L'impact sur la structure du polymère est discuté, ainsi que sur les propriétés mécaniques ainsi que la conduction électrique. L'influence sur les propriétés piézoélectriques et thermoélectriques, en fonction de la fraction de charges est également présentée.

Le **Chapitre 4** traite de l'influence du type de nanotubes de carbone. Deux types de nanotubes multifeuillets provenant de deux fournisseurs différents, ainsi que des nanotubes monofeuillets, sont comparés. L'impact de ces charges sur la structure, ainsi que sur les propriétés piézoélectriques et thermoélectriques des composites, est analysé. Une première étude complémentaire est réalisée sur des nanofils métalliques et une seconde est effectuée sur des échantillons thermoélectriques fins, avec des propriétés mesurées dans le plan.

Le **Chapitre 5** est consacré à l'étude de différents nanotubes de carbone multifeuillets fonctionnalisés selon deux approches : par voie covalente via le greffage de groupements -NH_2, -OH et -COOH) ou par voie non-covalente via l'adsorption de molécules dérivées du pyrène. Les premiers sont

disponibles commercialement, tandis que la fonctionnalisation non-covalente est réalisée au sein du laboratoire. L'impact de ces différentes fonctionnalisations sur les propriétés piézoélectriques et thermoélectriques sont ainsi discutées. Enfin, une étude complémentaire est menée pour analyser l'évolution de propriétés thermoélectriques d'un échantillon prometteur en fonction de sollicitations mécaniques.

CHAPITRE 1.
ÉTAT DE L'ART

Introduction du chapitre

Ce premier chapitre présente une revue de la littérature sur les principaux matériaux piézoélectriques et thermoélectriques. Il est organisé en trois parties distinctes. Les deux premières ont une structure commune : une présentation succincte des principes théoriques et des principales grandeurs physiques associées puis une description des matériaux les plus représentatifs. Le poly(fluoryre de vinylidène) et ses copolymères, tout particulièrement le poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène) retenu comme matrice, seront décrits. La troisième partie traite des nanotubes de carbone, avec une description détaillée de la synthèse jusqu'à leurs propriétés ainsi que leur fonctionnalisation, et des matériaux composites dans lesquels ils peuvent être utilisés dans le cadre de la piézoélectricité et de la thermoélectricité.

I. La Piézoélectricité

I.1. Propriétés électroactives des matériaux

I.1.1. La piézoélectricité

I.1.1.1. Définition

Le mot piézoélectricité provient de la contraction des mots grecs piezen ("presser") et elektron. L'effet piézoélectrique direct a été pressenti au XIXe par l'abbé Haüy et est confirmé expérimentalement par les frères Curie en 1880. Ils ont démontré que le Quartz, et d'autres cristaux, produisent des charges électriques quand ils sont déformés mécaniquement. L'effet inverse est prédit théoriquement un an plus tard par Lippmann puis prouvé expérimentalement par les frères Curie.

L'effet piézoélectrique, retrouvé dans des matériaux cristallins, consiste en la capacité d'un matériau de générer un champ ou un potentiel électrique lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique. L'effet réciproque, ou effet inverse, est la faculté d'un matériau à se déformer sous l'effet de l'application d'un champ électrique externe.

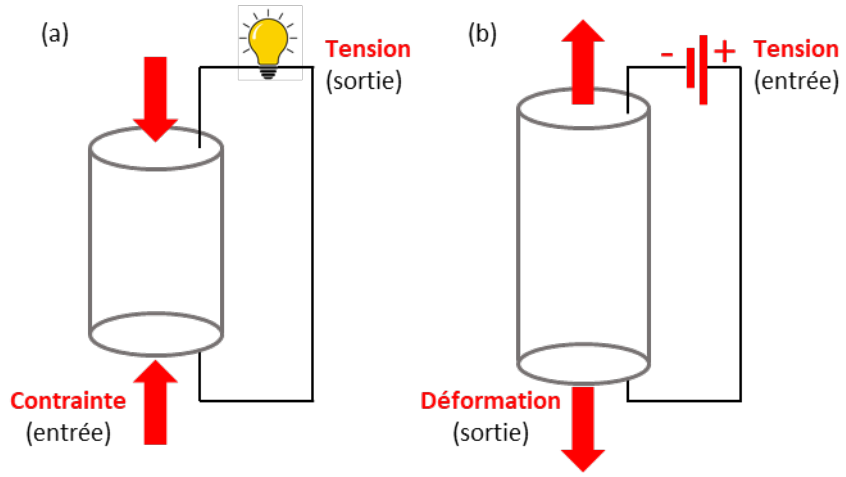


Figure 2. Schéma de principe de l'effet piézoélectrique (a) direct et (b) indirect.

À l'échelle de la maille cristalline, l'application d'une contrainte mécanique provoque un déplacement relatif des charges positives et négatives modifiant ainsi leur répartition dans l'espace. Afin que le moment dipolaire résultant soit non-nul, les charges positives et négatives ne doivent pas avoir un barycentre commun. La maille ne peut donc pas être centrosymétrique auquel cas les barycentres seraient confondus. L'effet piézoélectrique est donc directement lié à la structure cristalline du matériau. Il existe 32 classes de symétrie cristalline dont 21 sont non-centrosymétriques. Parmi elles, 20 sont dites piézoélectriques. 10 d'entre elles sont pyroélectriques : la variation de température induit une polarisation électrique. Elles peuvent donc présenter une polarisation électrique en l'absence de champ électrique extérieur. De ces 10 classes, 9 sont ferroélectriques.

I.1.1.2. Équations de la piézoélectricité

La piézoélectricité est donc un phénomène physique reliant les propriétés mécaniques et électriques d'un matériau. Ses équations constitutives (Équation 1) découlent des équations d'état et de la théorie d'énergie libre de Gibbs appliquée aux cristaux par Duhem et de Voigt[5]. Dans le cadre de l'effet piézoélectrique exprimé en fonction d'une contrainte mécanique (par exemple la compression), les équations constitutives dérivent du potentiel thermodynamique.

$$S_{ij} = s^{E}_{ijkl} T_{kl} + d_{ijk} E_k$$
$$D_i = d_{ikl} T_{kl} + \varepsilon^{T}_{ij} E_j \qquad \text{Équation 1}$$

où S est le tenseur déformations, T le tenseur contraintes ($N.m^{-2}$), D le déplacement électrique ($C.m^{-2}$), E le champ électrique ($V.m^{-1}$), s la compliance mécanique du matériau ($m^2.N^{-1}$), ε la permittivité et d le coefficient piézoélectrique.

À champ électrique externe constant, le tenseur piézoélectrique, qui relie le coefficient piézoélectrique, le vecteur déplacement électrique D et le tenseur contraintes T, s'exprime par l'Équation 2.

$$D_{ij} = d_{jkl}\, T_{kl} \qquad \text{Équation 2}$$

I.1.1.3. Coefficient piézoélectrique

Dans le cas de contraintes uniaxiales, le coefficient piézoélectrique (Équation 2) devient alors d_{ij}, en $pC.N^{-1}$, qui permet de quantifier l'effet piézoélectrique direct. Il traduit la variation de polarisation P induite par unité de force (ou contrainte, σ) au sein du matériau selon l'Équation 3.

$$d_{ij} = \left(\frac{\delta P_i}{\delta \sigma_j}\right)_V \qquad \text{Équation 3}$$

avec i = 1,2,3 et j = 1 à 6.

Les exposants correspondent aux directions spatiales de la réponse (i) par rapport au stimuli (j). Les deux coefficients les plus utilisés sont le d_{31} et le d_{33}. Ils quantifient la polarisation induite selon l'axe 3 lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée, respectivement, selon l'axe 1 et 3 (voir Figure 3).

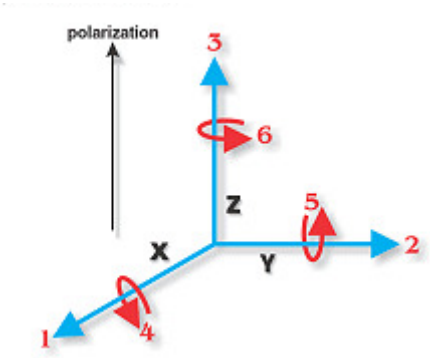


Figure 3. Schéma des différentes directions de contraintes possibles pour le coefficient piézoélectrique.

Le Tableau 1 présente les valeurs absolues de coefficients piézoélectriques pour des matériaux électroactifs. Il est important de noter que, pour le PVDF et ses copolymères, ces coefficients sont négatifs, ce qui signifie qu'ils se contractent sous l'effet d'un champ électrique.

Tableau 1. Exemples de matériaux piézoélectriques et valeurs de leur coefficient piézoélectrique.

Matériau	**Coefficients piézoélectriques ($pC.N^{-1}$)**		**Ref.**
	d_{31}	**d_{33}**	
PZT	120-170	100-750	[6,5]
$BaTiO_3$	≈ 100	180-200	[7,5]
Quartz	-	2,3	[8]
PVDF	8-22	24-34	[9]
P(VDF-co-TrFE)	6-12	18-60	[10,11]

I.1.2. La ferroélectricité

Parmi les 20 classes de symétrie de matériaux piézoélectriques, quatre d'entre elles sont aussi ferroélectriques. La ferroélectricité est la capacité d'un matériau à avoir, ou à conserver, une polarisation en l'absence de champ électrique externe. La polarisation des matériaux ferroélectriques suit un comportement de type hystérésis vis-à-vis d'un champ électrique extérieur appliqué (voir Figure 4).

À l'état initial, la polarisation est nulle. Lorsqu'un champ positif non-nul est appliqué, les dipôles du matériau s'orientent et la polarisation augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale : la polarisation de saturation (P_s). Tous les dipôles sont alors orientés selon ce champ. Lorsque la sollicitation électrique est annulée, les dipôles relaxent et la polarisation peut légèrement diminuer mais elle reste non-nulle : c'est la polarisation rémanente (P_r). Si un champ électrique négatif est appliqué, les dipôles se désorientent jusqu'à atteindre une valeur de polarisation nulle pour un champ électrique donné : c'est le champ coercitif ($-E_c$). En continuant d'appliquer un champ électrique, les

dipôles se réorientent jusqu'à une valeur de polarisation négative maximale ($-P_s$). Par analogie, si on annule ce champ négatif, une polarisation rémanente subsiste ($-P_r$).

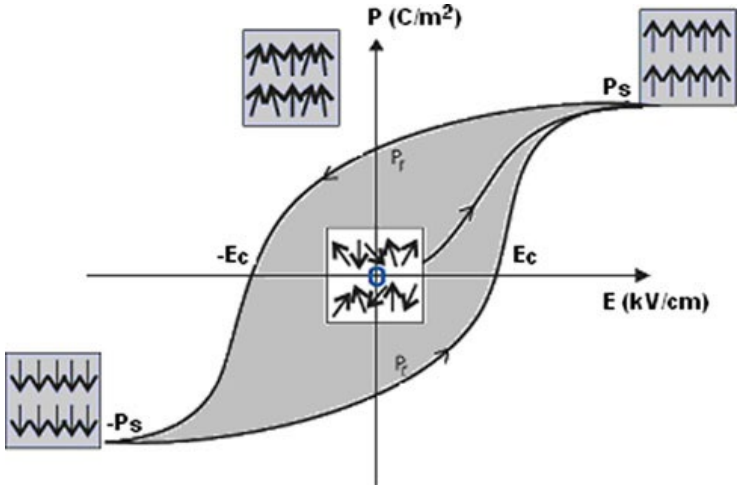


Figure 4. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique avec illustrations de l'orientation des dipôles[160].

Ce comportement est vrai pour tous matériaux ferroélectriques en dessous de leur température de Curie (T_c). Au-dessus, le matériau subit une transition d'un état ferroélectrique vers un état paraélectrique via une modification de la structure cristalline selon la théorie de Landau[12,13]. Dans cet état paraélectrique, la polarisation varie alors linéairement avec le champ électrique extérieur et il n'existe plus de polarisation rémanente à champ électrique nul. Ce processus est réversible.

I.1.3. Les matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques sont des isolants électriques mais ne sont pas inertes électriquement. Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, ils peuvent être polarisés. L'absence de porteurs de charges libres ne leur permet pas de conduire le courant électrique. L'interaction des dipôles électrostatiques, toujours présents à l'échelle atomique, avec ce champ induit une polarisation diélectrique. Cette réponse du milieu, via la réorientation des dipôles électriques ou le déplacement relatif des charges autour de leur position d'équilibre, peut être quantifiée par la permittivité ε. C'est une grandeur macroscopique, dépendante de la température et de la fréquence lorsque le champ électrique appliqué est alternatif. Il s'agit alors de la constante diélectrique complexe (Équation 4)[12]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \qquad \text{Équation 4}$$

avec ε', la partie réelle appelée constante diélectrique, traduisant l'orientation et l'alignement des dipôles et ε'', la partie imaginaire appelée constante de pertes, reliée aux pertes diélectriques.

Plusieurs mécanismes de polarisation existent en fonction de la fréquence ciblée et du type de matériau : électronique (P_e), ionique (P_i), dipolaire (P_d) et interfaciale (P_{int}) [12].

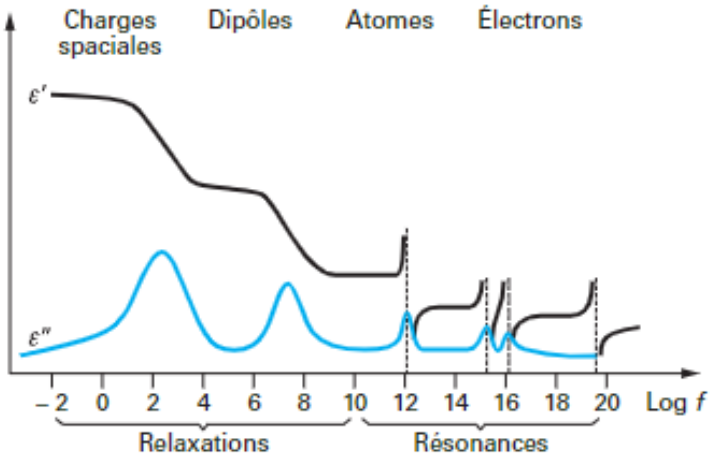


Figure 5. Evolution des constantes diélectriques et de pertes en fonction de la fréquence pour un diélectrique modèle.

Comme le montre la Figure 5, la polarisation électronique est quasi-instantanée (t = 10^{-14}-10^{-16} s), elle résulte de la distorsion du nuage électronique sous l'effet d'un champ électrique. La polarisation ionique est liée au déplacement d'atomes chargés au sein de la maille cristalline, avec des temps caractéristiques très courts (t = 10^{-12}-10^{-13} s). La polarisation d'orientation, ou dipolaire, provient de l'alignement des dipôles permanents présents dans certains matériaux, notamment les polymères où elle est la contribution principale à la polarisation totale. Les temps de réponse sont très variables (10^{0} – 10^{9} s) car ce phénomène est grandement influencé par la température. Enfin, la polarisation interfaciale, ou polarisation de charges d'espace, est due à l'accumulation de charges (électrons, trous, ions, etc.) aux abords de barrières physiques (défauts, interfaces, vides, dislocations, etc.). Elle modifie le champ électrique local et induit une polarisation supplémentaire, augmentant ainsi la constante diélectrique locale. Elle se manifeste à basse fréquence (10^{-1} à 10^{3} Hz) avec des temps de réponse très longs (10^{4} s). La polarisation totale est la somme de ces quatre contributions et peut être reliée à la constante diélectrique par le modèle de Clausius-Mosotti[14].

Les équations de Maxwell permettent de relier, pour tout matériau diélectrique, la polarisation au champ électrique via le vecteur de déplacement électrique (Équation 5)[15].

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \iff \vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1)\vec{E} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \qquad \text{Équation 5}$$

avec ε_0 la permittivité du vide (ε_0 = 8,854 *10^{-12} F.m^{-1}), ε_r la permittivité relative du milieu considéré et χ sa susceptibilité électronique.

Les matériaux diélectriques dits ferroélectriques possèdent une polarisation spontanée Ps en dessous de leur température de Curie. L'Équation 5 devient alors[16] :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} + \overrightarrow{Ps'} \qquad \text{Équation 6}$$

où P est la polarisation induite par l'application du champ électrique et $P_{s'}$ est une polarisation spontanée inhérente au matériau ferroélectrique, qui peut, dans certains cas, différer de la polarisation rémanente P_r exprimée précédemment.

I.2. Les matériaux piézoélectriques

I.2.1. Les matériaux inorganiques piézoélectriques

Les céramiques sont les matériaux les plus utilisés parmi ceux piézoélectriques dû à leur faible coût, leur stabilité et leurs excellentes propriétés piézoélectriques. Pour ces raisons, les céramiques sont largement répandues pour diverses applications (actuateurs, capteurs, transducteurs, etc).

- Le Quartz : C'est le minéral le plus abondant sur Terre, de formule chimique SiO_2. Il a été le matériau utilisé pour la découverte de la piézoélectricité par les frères Curie. C'est sous son polymorphe alpha (α-Quartz), de structure trigonale, qu'il possède ses propriétés piézoélectriques (d_{11} = 6 $pC.N^{-1}$ [17]). Grâce à leur fréquence de résonance mécanique, sous l'effet d'un champ électrique alternatif, très précise et stable, les cristaux de quartz sont utilisés dans de nombreux systèmes (horloges à quartz, montres, microbalances, etc.).

- Le Titano-Zirconate de Plomb (PZT) : Découvert dans les années 1950, le $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ est la céramique la plus utilisée. De structure pérovskite, elle est stable thermiquement et chimiquement et possède d'excellentes propriétés piézoélectriques (d_{33} = 360 $pC.N^{-1}$, k_{33} = 0,69)[5]. Sa température de Curie (T_c = 350 °C) lui permet de maintenir ses performances à haute température. Cependant, la présence de Plomb dans sa structure et sa rigidité réduisent son attrait.

- Le Titanate de Baryum ($BaTiO_3$ ou BT) : C'est une céramique piézoélectrique sans plomb très répandue grâce à ses remarquables propriétés diélectriques (ε = 1000-2000) et piézoélectriques (d_{33} = 190 $pC.N^{-1}$, d_{31} = -185 $pC.N^{-1}$)[7]. Sa température de Curie est cependant relativement basse (T_c = 120-130°C) ce qui limite certaines applications. Des techniques de synthèse avancées, telles que la substitution atomique dans la structure ou la réduction de tailles de grains[18], permettent d'améliorer ses propriétés piézoélectriques (d_{33} = 300-500 $pC.N^{-1}$, ε_r = 4000 – 5000).

I.2.2. Polymères piézoélectriques

Afin qu'un polymère puisse présenter des propriétés piézoélectriques, il doit présenter des dipôles permanents orientés de manière non-aléatoire. Cette orientation peut être spontanée ou induite par l'application d'un champ électrique élevé dans le cadre de matériaux ferroélectriques. En

dépit de propriétés piézoélectriques intrinsèques moins bonnes que leurs homologues inorganiques, les polymères ont suscité de l'intérêt en piézoélectricité. Ils possèdent une meilleure flexibilité, sont plus légers, moins chers à mettre en œuvre et peuvent être biodégradables et/ou biocompatibles. Beaucoup de biopolymères, comme le collagène[19], ont un comportement piézoélectrique qui témoigne de l'importance de la piézoélectricité dans les procédés biochimiques. L'acide poly-L-lactique (PLLA), biocompatible et biodégradable, parfois biosourcé, peut présenter un comportement piézoélectrique, dans sa phase amorphe étirée grâce à sa structure hélicoïdale, en l'absence de polarisation[20]. Cet effet peut être augmenté par une polarisation et une orientation des liaisons C=O. Certains polyamides[21] ainsi que les polyurées (dont le polyuréthane)[22,23] présentent également des propriétés piézoélectriques grâce, respectivement, à l'arrangement spatial du groupe amide et au moment dipolaire de la liaison urée.

Le Tableau 2 présente les principaux polymères piézoélectriques et leurs coefficients piézoélectriques caractéristiques. Les comparaisons ne sont pas forcément possibles car les coefficients et les procédés de polarisation utilisés ne sont pas identiques.

Tableau 2. Valeurs de coefficients piézoélectriques des principaux polymères piézoélectriques.

Matériaux	**d_{xy} (pC.N^{-1})**	**Ref.**
Collagène (tendon)	d_{14} = 2,0	19
Cellulose	d_{33} = 0,4 - 5	24
PLLA	d_{33} = 3,08 / d_{14} = 6-12	20
PA11	d_{31} = 3,0	21
Polyurée (aliphatique)	d_{31} = 1,7	22
Polyurée (aromatique)	d_{31} = 5-10	22,23
Polyuréthane (isotropique)	d_{31} = 14-38	25

Le PVDF et ses copolymères

Parmi les polymères piézoélectriques, le poly(flurore de vinylidène) (PVDF) est le plus répandu car il présente des propriétés électriques élevées grâce à la forte polarité de la liaison C-F. Il est un thermoplastique semi-cristallin de formule chimique $(-CH_2-CF_2-)_n$, obtenu par polymérisation radicalaire du monomère fluorure de vinylidène (VDF) de formule $CH_2=CF_2$. Ses domaines d'applications sont variés (très utilisé pour des membranes de filtration) grâce à ses bonnes propriétés mécaniques et de résistance (notamment aux agents chimiques et aux UV). Ses propriétés piézoélectriques ont été découvertes en 1969 par le Pr Kawai[26].

Le Polyfluorure de Vinylidène (PVDF)

Le PVDF présente trois principales phases cristallines différentes : α, β et γ (voir Figure 6)[9]. La phase α est la plus stable thermodynamiquement avec une conformation de chaîne TGTG' qui résulte en un moment dipolaire par maille nul (T pour trans, G pour Gauche avec une rotation de +60°, G' une de -60°). Cette phase est donc apolaire et ne présente aucune propriété électroactive. Pour des propriétés piézoélectriques, la phase recherchée est la phase β. Les chaînes adoptent une conformation all-trans (TTTT) qui permet aux moments dipolaires d'être orientés dans le même sens le long de la chaîne ce qui résulte en un moment dipolaire par maille maximal (μ = 2 – 2,3 D). Elle peut être obtenue, à partir du α-PVDF, par étirage[27,28], traitement thermique[29], ou par ajout de charges[30,31,32,33]. L'électrofilage favorise aussi la formation de phase β[34,35]. La troisième phase, γ, présente aussi un intérêt piézoélectrique car son moment dipolaire global est non-nul (μ = 1,0 – 1,2 D) dû à sa conformation TTTGTTTG'. La littérature reporte que la transition α → γ (voire β → γ dans certains cas) peut être induite par cristallisation à haute température[36,37], traitements thermiques[38], ou par ajout de charges[39,40,41].

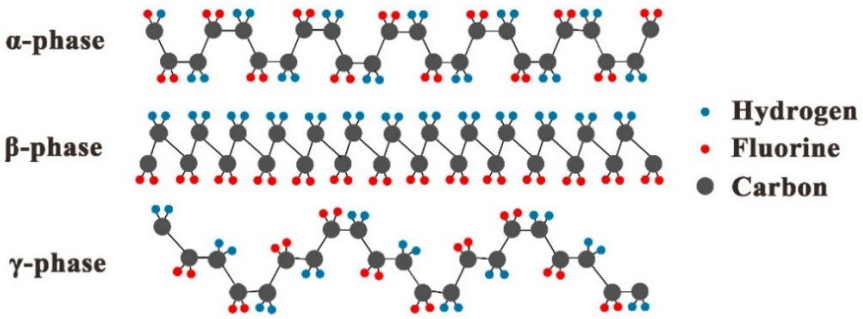


Figure 6. Structure des phases α, β et γ du PVDF[42].

Copolymères du PVDF, dont le P(VDF-co-TrFE)

Afin de pallier à ces besoins de post-traitement pour obtenir une phase piézoélectrique, une autre solution est l'ajout d'un comonomère fluoré pendant la polymérisation pour former un copolymère. Il peut être de nature Trifluoroéthylène (TrFE) ou Chlorotrifluoroéthylène (CTFE) pour former respectivement le copolymère P(VDF-co-TrFE) ou le P(VDF-co-CTFE). Le P(VDF-co-TrFE) est obtenu par polymérisation radicalaire à partir des monomères à l'état gazeux sous haute pression et haute température. L'ajout du motif TrFe favorise la conformation β (all-trans) du PVDF dans le copolymère (appelée F_β)[43] dont la proportion est corrélée aux taux de motifs trifluoroéthylène[44]. Le

P(VDF-co-TrFE) peut exhiber trois phases cristallines différentes en fonction de la température et de la teneur molaire en motifs TrFE, représentées sur la Figure 7 :

- Phase FE : La phase ferroélectrique (FE), également appelée F_β ou $F_{\beta 1}$[45], présente des chaînes en conformation all-trans (TTTT), dans une maille cristalline orthorhombique et est semblable à la phase β du PVDF. Le moment dipolaire est non-nul et est dirigé selon l'axe b.
- Phase PE : La phase paraélectrique (PE), ou $F_{\alpha 1}$[45] comporte des chaînes en conformation trans et gauche. Son moment dipolaire est nul, elle ne peut être polarisée.
- Phase DFE[46] : La phase DFE, ou $F_{\beta 2}$[45], peut s'apparenter à une phase défectueuse d'après Bargain *et al*[46]. Les chaînes sont majoritairement en conformation trans mais quelques défauts, en conformation gauche, sont présents.

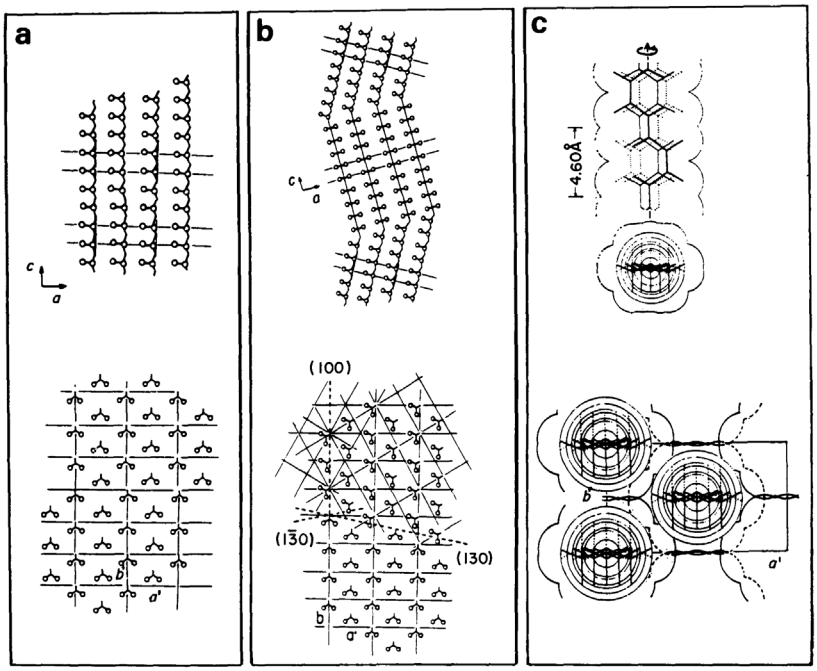


Figure 7. Modèle de structure cristalline de la : (a) phase FE, (b) phase DFE, (c) phase PE du P(VDF-co-TrFE)[47].

Gregorio *et al.*[45] ont étudié les transitions de phase dans ces copolymères, en fonction de la température, pour des pourcentages molaires de motifs VDF supérieurs à 60%. Ils ont ainsi pu décrire un "diagramme de phase" (Figure 8). Ils ont montré que la température de cristallisation a une influence sur les phases formées. La phase FE est normalement uniquement présente à température ambiante pour des températures de cristallisation basses. Cependant, ce diagramme de phase montre l'existence de cette phase défectueuse DFE, à température ambiante, pour des températures de cristallisation plus élevées, et ce même dans le copolymère P(VDF-co-TrFE) 80/20.

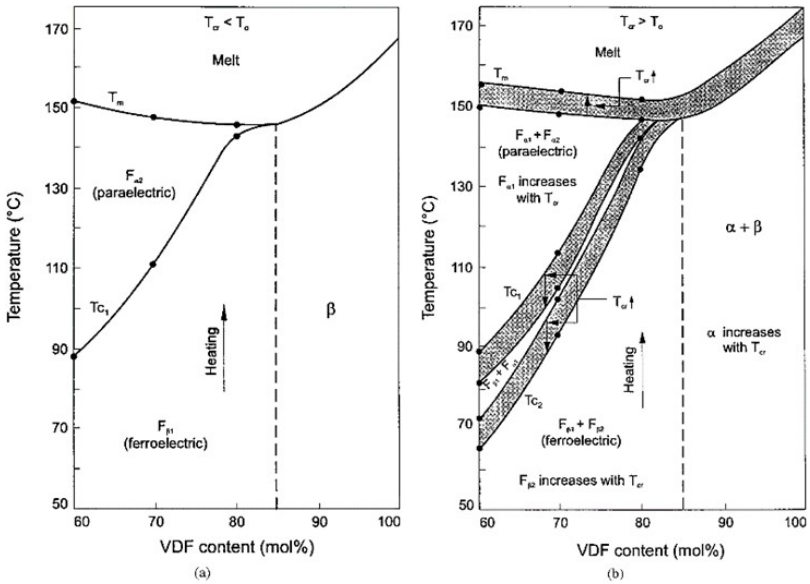


Figure 8. Diagramme de phases du (PVDF-co-TrFE) pour des pourcentages molaires de VDF > 60% : (a) $T_{cr} < T_0$ / (b) : $T_{cr} > T_0$ avec T_{cr} la température de cristallisation et T_0 correspond à la température de début de cristallisation de la phase PE[192].

Les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des copolymères sont impactées par la teneur en motifs TrFE (Tableau 3).

Tableau 3. Propriétés des principales propriétés du PVDF et de ses copolymères.

Polymère	d_{33} (pC.N^{-1})	T_f (°C)	T_C (°C)	P_r (µC.cm^{-2})	ε' (f=10^3 Hz)	Ref.
PVDF	-24 à -34	158	-	-	8-12	48,49
P(VDF-co-TrFE) (55/45)	-40	158	65	4,5	17	50,51
P(VDF-co-TrFE) (70/30)	-19	152	105	6,5	11	48,50,51,52
P(VDF-co-TrFE) (80/20)	-18 à -30	150	137	8,5	10	48,51,52

II.2.3. Composites à matrice fluorée et charges inorganiques aux propriétés piézoélectriques

L'utilisation de composites, avec des charges céramiques piézoélectriques et des matrices polymères, permet de coupler les avantages des polymères (légèreté, flexibilité) avec les excellentes propriétés piézoélectriques des céramiques. Dans des matrices polymères dites passives, l'ajout de charges céramiques (type PZT) augmente simultanément le coefficient piézoélectrique et la constante diélectrique du composite[53]. Dans le cas de composites à matrice polymère fluorée électroactive, ces mêmes charges augmentent aussi le coefficient piézoélectrique[54,55], parfois simultanément à la constante diélectrique[55]. De plus, dans ces matrices, l'ajout de particules céramiques peut améliorer les propriétés ferroélectriques[56,57] avec une augmentation des valeurs de polarisation rémanente. Le

champ interne généré par ces charges favorise l'orientation des chaînes polymères et, par conséquent, accroît la polarisation globale. La constante diélectrique peut simultanément être augmentée[199]. Par ailleurs, une dispersion améliorée des particules électroactives[55] ainsi qu'un facteur de forme plus élevé (sphères vs fibres)[200] entraîne des coefficients piézoélectriques plus élevés. Le Tableau 4 regroupe des exemples de composites à matrice polymère fluorée électroactive avec les charges inorganiques classiquement utilisées.

Tableau 4. Propriétés piézoélectriques et diélectriques des composites à matrice polymère fluoré et charges inorganiques.

Composite	**d_{xy} (pC.N^{-1})**	**ε'**	**P_r (µC.cm^{-2})**	**Ref.**
67vol%PZT/PVDF	d_{33} = 48	152	-	54
60vol% $BaTiO_3$/P(VDF-co-TrFE)	d_{33} = 34	120 (ε_r)	-	55
1wt% $BaTiO_3$/ P(VDF-co-TrFE)	-	-	13,6	57
20wt% PZT/PVDF	d_{33} ≈ 35	-	-	58
20wt% $BaTiO_3$/P(VDF-co-TrFE)	d_{33} = 20,2	-	-	59
10wt% $BaTiO_3$/P(VDF-co-TrFE)	-	≈ 35	-	60
30vol% $BaTiO_3$ (fibres)/PVDF	d_{31} = 14,8	-	-	61
30vol% $BaTiO_3$ (sphères)/PVDF	d_{31} = 11,4	-	-	
30vol%PZT/PVDF	-	≈ 60	5,1	56
70vol% PZT/PVDF	-	≈ 350	8,2	
25wt% MoS_2^* (fleurs)/PVDF	-	≈ 375	-	62
25wt% MoS_2^* (feuillets)/PVDF	-	≈150	-	

* MoS_2 = Disulfure de Molybdène

II. La Thermoélectricité

II.1. Généralités sur la thermoélectricité

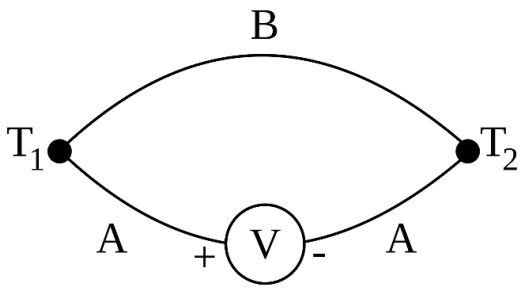
II.1.1. Définition

La thermoélectricité désigne la conversion directe de la chaleur en électricité ou, inversement, la production d'énergie thermique à partir d'un courant électrique. Ces phénomènes se manifestent dans les matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. Les effets thermoélectriques, découverts expérimentalement au début du XIXe siècle, sont au nombre de trois : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Ils sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

II.1.2. Effet Seebeck

En 1821, Thomas Johann Seebeck remarque qu'une aiguille de boussole est déviée quand elle est placée entre deux plaques métalliques de cuivre et de bismuth plaques dont l'une des jonctions est chauffée (voir Figure 9.b). Cependant, c'est Hans Cristian Ørsted qui expliqua, en 1823, que ce mouvement était dû à la création d'une force électromotrice induite par la différence de température. Cet effet est appelé effet Seebeck.

(a)



(b)

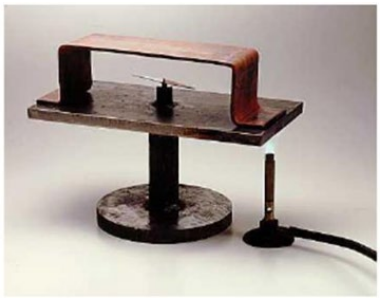


Figure 9. (a) Schéma de l'effet Seebeck. A et B représentent un métal de nature A et B. (b) Photo du montage expérimental de la boussole utilisé par T.J. Seebeck en 1821.

La différence de potentiel générée est proportionnelle à la différence de température suivant la relation (Équation 7) :

$$S = -\frac{dV}{dT} = -\frac{Tc - Tf}{Vc - Vf} \qquad \text{Équation 7}$$

avec S le coefficient Seebeck ($\mu V.K^{-1}$), aussi appelé pouvoir thermoélectrique, dV la différence de potentiel et dT la différence de température aux jonctions. Les indices C et F font référence respectivement aux jonctions chaudes et froides.

Bien qu'il soit mesuré pour le circuit complet, le coefficient Seebeck intrinsèque de chacun des deux conducteurs est déduit de la mesure du couple $S_{ab} = S_b - S_a$. La référence absolue est le Hafnium qui possède un coefficient Seebeck nul.

II.1.3. Effet Peltier

L'inverse de l'effet Seebeck est découvert en 1834 par le physicien français Jean-Charles Peltier. Il remarque que lorsque deux matériaux conducteurs de nature différente sont mis en contact et qu'un courant est imposé au circuit, les deux jonctions sont à des températures différentes. La jonction froide peut atteindre des températures négatives. Cet effet, nommé effet Peltier, est lié au premier principe de la thermodynamique (conservation d'énergie) et au transport d'entropie par les porteurs de charges. Lorsque ces derniers passent d'un matériau à l'autre, ils perdent ou regagnent leur entropie, ce qui entraine un dégagement ou une absorption de chaleur. C'est la direction du courant qui détermine le phénomène à chaque jonction.

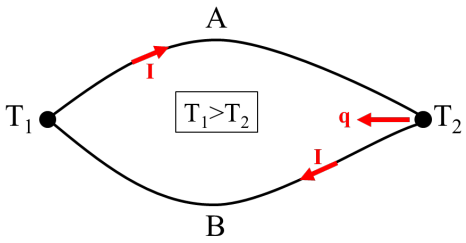


Figure 10. Schéma de l'effet Peltier (q signifie la chaleur générée).

Le coefficient Peltier du couple de matériaux est défini par l'Équation 8 comme :

$$\Pi_{AB} = \frac{Q_{AB}}{I} \qquad \text{Équation 8}$$

où Π est le coefficient Peltier (V), I le courant (A) et Q_{AB} la chaleur générée à la jonction par unité de temps (en W = $J.s^{-1}$).

À l'instar du coefficient Seebeck, il est possible de déterminer un coefficient Peltier intrinsèque à chaque matériau ($\Pi_{AB} = \Pi_A \pm \Pi_B$).

II.1.4. Effet Thomson

Le troisième effet thermoélectrique est découvert en 1851 par William Lord Kelvin Thomson : il démontre l'interdépendance des effets Seebeck et Peltier. Dans un conducteur ayant un coefficient Seebeck dépendant de la température, un gradient de température peut entraîner un gradient de coefficient Seebeck. Si un courant traverse ce même matériau, un effet Peltier continu apparaît. En d'autres termes, un conducteur traversé par un courant électrique, en présence d'un gradient de température, peut échanger de la chaleur avec l'extérieur. Inversement, toujours soumis à un gradient de température, il peut générer un courant s'il est traversé par un flux de chaleur.

La quantité d'énergie dégagée ou absorbée (dQ) par portion linéaire de conducteur de longueur (dx) est proportionnelle, via le coefficient Thomson (β), au gradient de température ($^{dT}/_{dx}$) et à l'intensité (I) du courant selon la relation (Équation 9) :

$$dQ = dx \times \beta \times I \times \frac{dT}{dx} \qquad \text{Équation 9}$$

Par convention, β est positif si le conducteur absorbe la chaleur et que le courant se déplace de la face chaude vers la face froide. L'effet Thomson peut exister pour un seul matériau, sans besoin de la présence de jonctions comme dans le cas des deux premiers effets. De plus, Thomson a relié empiriquement les trois coefficients thermoélectriques (S, Π et β) par deux relations, appelées relations de Kelvin (Équation 10 et Équation 11) :

$$\beta = T \times \frac{dS}{dT} \qquad \text{Équation 10}$$

$$\Pi = S \times T \qquad \text{Équation 11}$$

II.2. Grandeurs physiques dans les matériaux thermoélectriques

II.2.1. Le coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck S traduit macroscopiquement la proportionnalité entre la tension produite et la différence de température appliquée au sein d'un matériau, en µV.K^{-1}. L'Équation 12 permet de décrire théoriquement son origine microscopique par la relation suivante[63] :

$$S = \frac{k_B}{q} \frac{\int \sigma(E) \frac{(E - E_F)}{k_B T} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE}{\int \sigma(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE} \qquad \text{Équation 12}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température (K), q la charge élémentaire, σ(E) la conductivité électrique énergétique, E l'énergie, f la fonction de distribution de Fermi-Dirac, E_F l'énergie de Fermi.

La formule de Mott (Équation 13) permet de décrire ce coefficient dans les métaux et les semi-conducteurs dégénérés[64] :

$$S = \frac{\pi^2 k_B}{3q} T \left(\frac{dln\sigma}{dE}\right)_{E=E_F} = \frac{\pi^2 k_B}{3q} T \left(\frac{1}{n}\frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu}\frac{d\mu(E)}{dE}\right)_{E=E_F} \qquad \text{Équation 13}$$

avec σ la conductivité électrique (S.m^{-1}), n(E) la densité de charges à une énergie E, µ(E) la mobilité des porteurs de charges à l'énergie E.

Le coefficient Seebeck d'un matériau dépend de sa structure cristalline, de sa structure électronique de bande et de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. Une densité d'état

élevée et une concentration en porteurs de charges modérée donnent des coefficients Seebeck importants[65].

Dans le cas des semi-conducteurs dégénérés, la masse effective m* des porteurs de charges est directement reliée à la structure électronique de bande. En utilisant l'approximation de Wiedemann-Boltzmann et de la diffusion constante, le coefficient Seebeck peut être relié à la masse effective m* (Équation 14).

$$S = \frac{8\pi^2 {k_\beta}^2}{3qh^2}\, m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \qquad \text{Équation 14}$$

avec k_β la constante de Boltzmann et m* la masse effective des porteurs de charges.

Les valeurs de coefficients Seebeck varient de quelques µV.K^{-1} pour les métaux à quelques centaines de µV.K^{-1} pour les semi-conducteurs (voir Tableau 5). Il est intéressant de mentionner que les matériaux diélectriques, isolants électriques, présentent un coefficient Seebeck théorique pouvant atteindre plusieurs milliers de µV.K^{-1} [66,67]. Cependant, faute de conduction électrique, il n'est pas mesurable de la même façon que les métaux ou semi-conducteurs. Le signe de S dépend de la nature des porteurs charges : positif quand ce sont majoritairement des trous (type p) et négatif si ce sont des électrons (type n). Pour les semi-conducteurs, la nature du dopant va définir le signe du coefficient Seebeck (cf. Bi_2Te_3 dans le Tableau 5).

Pour une mesure expérimentale valide, la tension et la température doivent être mesurées simultanément, au même point, lorsque le matériau est à l'état stable et la tension doit varier linéairement avec la température[68].

Le Tableau 5 présente les valeurs de coefficient Seebeck pour de différents matériaux, dont les plus classiquement utilisés en thermoélectricité.

Tableau 5. Exemples de valeurs de coefficient Seebeck pour les métaux, les semi-conducteurs et les polymères, à température ambiante.

Matériaux		**S (µV.K^{-1})**	**Ref.**
Métaux	Ag	1,4	69
	Au	1,8	
	Pb	-1,2	
	W	0,13	
	Pt	-4,5	
	Cu	1,7	
	Al	-1,7	70
	Zn	2,4	
Semi-conducteurs	Si	148	64
	Ge	280	
	SiGe (T=1100K)	-242	
	PbTe	-225	
	Bi_2Te_3	-120 à 234	71,72
	Mg_2Si	-250 à -388	73
Polymères conducteurs	PEDOT:PSS	20 - 70	74
	PANI	5 - 20	75
	P3HT	40 - 80	76

II.2.2. La conductivité électrique

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à laisser circuler des charges électriques en son sein. Elle peut être exprimée, dans un matériau isotrope, par la loi d'Ohm locale, qui définit la densité de courant électrique $\vec{j}$ par rapport au champ électrique $\overrightarrow{E}$ appliqué (Équation 15)[77].

$$\vec{j} = \sigma \overrightarrow{E} \qquad \text{Équation 15}$$

avec σ la conductivité électrique en S.m^{-1}.

Dans les métaux, où les porteurs de charges sont exclusivement des électrons, la conductivité électrique peut se définir comme :

$$\sigma_m = n\, e\, \mu_e \qquad \text{Équation 16}$$

avec n la concentration en électrons (m^{-3}), μ_e leur mobilité (m².V^{-1}.m^{-1}) et e la charge élémentaire (1,6.10^{-19} C).

Dans le cas des semi-conducteurs, où les porteurs de charges ne sont plus exclusivement des électrons mais peuvent être des trous, l'Équation 16 devient :

$$\sigma_{SC} = e\ (\mu_e n + \mu_h p) \qquad \text{Équation 17}$$

avec p la concentration en trous (m^{-3}) et μ_h leur mobilité.

La mobilité des charges (trous ou électrons) est donnée par la relation suivante :

$$\mu = \frac{e\ \tau}{m^*} \qquad \text{Équation 18}$$

où τ est le temps moyen entre la collision de deux charges, appelé temps de diffusion (s) et m* la masse effective (kg).

La conductivité électrique dépend de la concentration et de la mobilité des porteurs de charges, toutes deux fonctions de la température. Dans un métal, la résistivité électrique augmente avec la température car les chocs entre électrons deviennent plus fréquents. Inversement, dans un semi-conducteur, la résistivité diminue avec la température. Une concentration en porteurs de charges ainsi qu'une mobilité élevées sont recherchées afin de maximiser la conductivité électrique. De plus, la mobilité des charges dépend de la structure électronique du matériau mais aussi des phénomènes de diffusion (matrice, impuretés, défauts, etc). La conductivité électrique d'un matériau thermoélectrique dépend donc de sa nature, de la température, des dopants et des défauts. Le Tableau 6 répertorie les valeurs de conductivité électrique pour des métaux, semi-conducteurs et polymères, isolants ou conducteurs. Afin d'obtenir de bonnes performances thermoélectriques, les conductivités électriques souhaitées sont de l'ordre de 10^6 - 10^7 $S.m^{-1}$ (proches de celles des métaux).

Le Tableau 6 présente les valeurs de conductivités électriques des métaux, semi-conducteurs et polymères retrouvés en thermoélectricité, avec l'ajout du P(VDF-co-TrFE).

Tableau 6. Exemples de conductivités électriques à température ambiante pour les métaux, les semi-conducteurs et les polymères.

Matériaux		**σ (S.m^{-1})**	**Ref.**
Métaux (à 25 °C)	Ag	$6{,}7.10^{7}$	78
	Au	$4{,}9.10^{7}$	
	Pb	$4{,}6.10^{6}$	
	W	$1{,}8.10^{7}$	
	Pt	$1{,}1.10^{7}$	
	Cu	$6{,}4.10^{7}$	
	Al	$4{,}1.10^{7}$	
	Zn	$1{,}8.10^{7}$	
Semi-conducteurs	Si	1.10^{-5}	64
	Ge	$2 – 10^{3}$	
	SiGe (T=1100K)	$10^{-3} – 10^{3}$	
	PbTe	3.10^{5}	
	Bi_2Te_3	$5.10^{4} – 1{,}3.10^{5}$	
	Mg_2Si	$1{,}5.10^{5}$ - $1{,}8.10^{5}$	
Polymères	PEDOT:PSS	$30 – 1{,}4.10^{4}$	74
	PANI	$40 – 1{,}6.10^{4}$	75
	P(VDF-co-TrFE)	10^{-10}	cette étude
	P3HT	$1 – 8{,}7.10^{3}$	76

II.2.3. La conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau est sa capacité à conduire la chaleur. Dans un circuit ouvert, le flux de chaleur se propage de la source chaude vers la source froide selon la loi de Fourier (Équation 19) :

$$\vec{q} = -\overrightarrow{gradT} \times \kappa \qquad \text{Équation 19}$$

avec $\vec{q}$ le flux de chaleur (W.m^{-2}), $\overrightarrow{gradT}$ le gradient de température au travers du matériau (K.m^{-1}) et κ sa conductivité thermique (W.m^{-1}.K^{-1}).

La conductivité thermique est la somme de deux contributions : les vibrations de réseau κ_l, régies par les phonons, et celle des porteurs de charges κ_e (trous et/ou électrons).

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e \qquad \text{Équation 20}$$

La loi empirique de Wiedemann-Franz (Équation 21) permet de déterminer la conductivité thermique liée aux porteurs de charges κ_e, utilisée dans le cadre des métaux où la contribution des porteurs de charges est prépondérante par rapport à celle de réseau.

$$\kappa_e = L\,\sigma\,T \qquad \text{Équation 21}$$

où T est la température absolue (K), L le nombre de Lorentz ($2{,}45.10^{-8}$ $V^2.K^{-2}$ pour les métaux et $1{,}5.10^{-8}$ $V^2.K^{-2}$ pour les semi-conducteurs non-dégénérés) et σ la conductivité électrique ($S.m^{-1}$).

Dans les métaux, la conductivité thermique est directement proportionnelle à la conductivité électrique, l'augmentation de l'une entraîne l'augmentation de l'autre. Dans un matériau isolant, tel qu'un polymère thermoplastique, le transport de chaleur ne dépend plus des électrons libres, en trop faible quantité, mais de la contribution des phonons. La relation de Debye (Équation 22) permet de décrire la conductivité thermique due aux phonons κ_l, dite de réseau.

$$\kappa_l = \frac{1}{3}\,\ell_p C_p v_p \qquad \text{Équation 22}$$

Avec $\boldsymbol{\ell}_p$ le libre parcours moyen des phonons, C_p la chaleur spécifique du volume considéré et v_p la vitesse de groupe des phonons ($m.s^{-1}$), égale à la vitesse de propagation du son.

Dans le cas des semi-conducteurs et des matériaux composites (à matrice isolante), la conductivité thermique κ totale dépend alors de ces deux modes de conduction et peut être calculée à partir de l'Équation 20.

Le Tableau 7 présente les valeurs de conductivité thermique pour les principaux matériaux thermoélectriques. La conductivité thermique des métaux limite leur potentielle utilisation en thermoélectricité, malgré une conductivité électrique très élevée.

Tableau 7. Exemples de conductivités thermiques pour les métaux, les semi-conducteurs et les polymères à température ambiante.

Matériaux		**κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)**	**Ref.**
Métaux (à 25 °C)	Ag	419	79
	Au	317	
	Pb	35	
	W	159	
	Pt	71	
	Cu	401	
	Al	225	
	Zn	112	
Semi-conducteurs	Si	124	80
	Ge	64	
	SiGe (T=1100K)	4,6 – 13,2	
	PbTe	2,3	
	Bi_2Te_3	2,0	
Polymères	PEDOT:PSS	0,19 – 0,54	81
	P3HT	0,17 – 0,48	
	PANI	0,02 – 0,54	
	PVDF	0,26	82
	P(VDF-co-TrFE) 80/20	0,169	

II.2.4. La figure de mérite

Les performances thermoélectriques d'un matériau sont quantifiées par sa figure de mérite adimensionnelle ZT, à la température T, donnée par la relation suivante (Équation 23) :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \qquad \text{Équation 23}$$

avec S le coefficient Seebeck ($\mu V.K^{-1}$), σ la conductivité électrique ($S.m^{-1}$), κ la conductivité thermique ($W.m^{-1}K^{-1}$) et T la température (K). Le produit σS^2 est appelé facteur de puissance (PF pour power factor, en anglais).

Un bon matériau thermoélectrique doit donc posséder un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés ainsi qu'une conductivité thermique la plus faible possible afin de maximiser sa figure de mérite. L'objectif est de trouver le meilleur compromis entre ces trois paramètres physiques.

Cependant tous ces paramètres sont interdépendants. La conductivité électrique est proportionnelle à la concentration en porteurs de charge, mais celle-ci est inversement proportionnelle au coefficient Seebeck. Pour les métaux, une augmentation de conductivité électrique entraîne une augmentation de conductivité thermique, ce qui limite la figure de mérite. Un optimum doit être trouvé afin de maximiser le facteur de puissance tout en limitant l'augmentation de conductivité thermique. Comme le montre la Figure 11, les semi-conducteurs, avec des concentrations en porteurs de charges comprises entre 10^{18} et 10^{20} cm^{-3} (semi-conducteurs dopés), offrent le meilleur compromis.

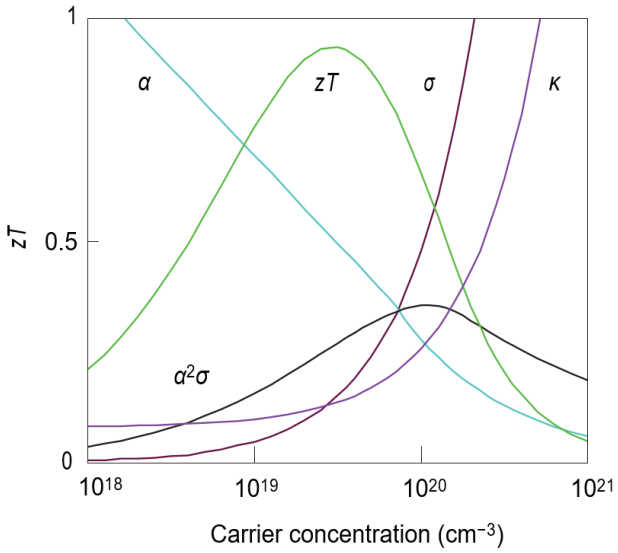


Figure 11. Évolution des paramètres physiques thermoélectriques en fonction de la concentration en porteurs de charges[83].

La mise en application des matériaux thermoélectriques est souvent réalisée via des modules thermoélectriques, d'architectures parfois très complexes, qui forment des générateurs thermoélectriques. Dans ces derniers, la cellule unitaire (appelée élément thermoélectrique) est généralement constituée d'un semi-conducteur de type p et d'un de type n, reliés par une jonction qui fait office de source d'énergie thermique (zoom sur la Figure 12). Les performances thermoélectriques d'un seul couple ne suffisent généralement pas, il est donc nécessaire de combiner plusieurs cellules afin de maximiser l'efficacité. L'alternance de centaines de couples de semi-conducteurs de type p et n, arrangés thermiquement en parallèle et électriquement en série, donne un module thermoélectrique (Figure 12).

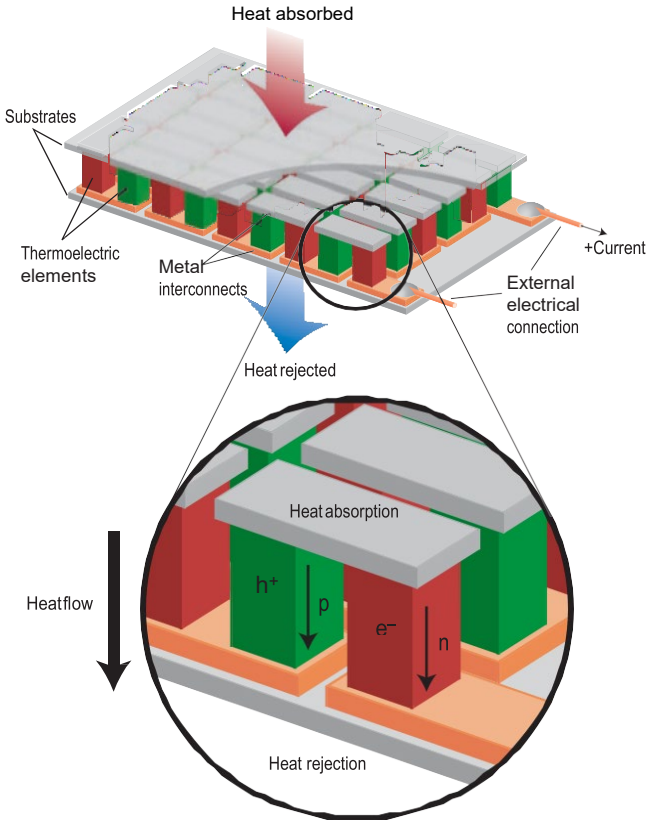


Figure 12. Module thermoélectrique et focus sur un couple d'éléments thermoélectriques p et n[83].

L'Équation 24 donne l'expression de l'efficacité η d'un générateur thermoélectrique. Elle est uniquement fonction de la figure de mérite moyenne ZTm et de la différence de température (T_f-T_c) à laquelle il est soumis[84]. Une figure de mérite la plus élevée possible est donc souhaitée afin d'obtenir les meilleurs rendements.

$$\eta = \frac{Tc - Tf}{Tf} = \frac{\sqrt{1 + ZTm} - 1}{\sqrt{1 + ZTm} + {Tc}/{Tf}} \qquad \text{Équation 24}$$

La Figure 13 montre l'évolution des rendements en fonction de la différence de température et de la figure de mérite moyenne. Les rendements obtenus restent assez faibles malgré des figures de mérite très élevées. Il est communément admis qu'un matériau thermoélectrique performant a un ZT au moins égal à 1. Cependant, une telle figure de mérite permet d'obtenir seulement 10% de rendement pour une différence de température de 400°C. Un rendement de 20%, comparable à celui des panneaux solaires photovoltaïques, serait obtenu avec une figure de mérite égale à 4, mais cette n'a jamais été atteinte à ce jour.

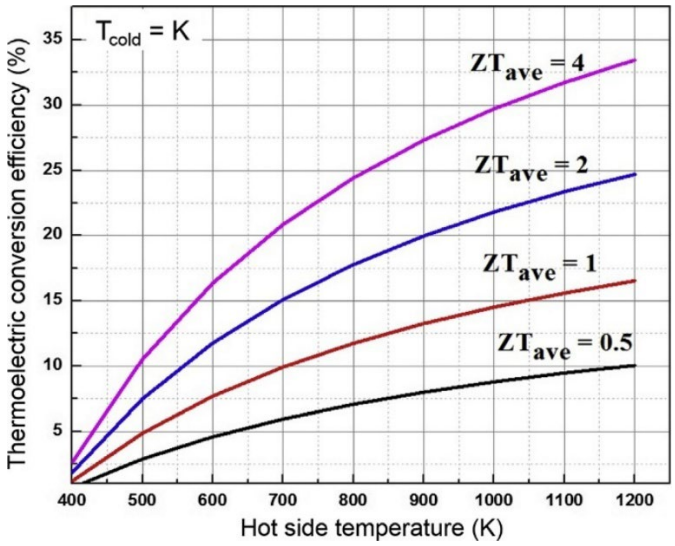


Figure 13. Efficacité de la conversion thermoélectrique en fonction de la différence de température (Hot side temperature = T_c (Équation 24), T_{cold} = T_f (Équation 24) = 300K) et du ZT du matériau considéré [64].

II.3. Les matériaux thermoélectriques

II.3.1. Les semi-conducteurs inorganiques

Les matériaux semi-conducteurs inorganiques ont été les premiers matériaux haute-performance largement utilisés pour des applications thermoélectriques. Ils restent à ce jour les plus performants. Leurs structures cristallines et électroniques leurs octroient d'excellentes propriétés thermoélectriques sur une gamme très large de températures d'usage. Les plus couramment étudiés et utilisés sont présentés ci-dessous.

- PbTe : Le Tellurure de Plomb (E_g =0,32 eV à 300 K [85]) est un matériau très prometteur pour des températures d'utilisation entre 600 et 800K. Sa structure cristalline est similaire à celle de NaCl, avec les ions Pb sur les sites cationiques et les ions Te sur ceux anioniques. Sa haute conductivité thermique ($\kappa > 1$ W.m^{-1}.K^{-1}) limite ses valeurs de ZT entre 0,3 et 0,8 à 600-700 K[86,87]. L'ajout de dopant permet d'atteindre des valeurs de ZT à 700-800K allant jusqu'à 1,5-1,7[88,89]. Deux valeurs de ZT supérieures à 2 sont reportées dans la littérature en 2016[90,91].

- Bi_2Te_3 : Le tellurure de bismuth, avec sa faible énergie de gap (E_g = 0,109 eV [92]) est le matériau thermoélectrique le plus utilisé à des températures d'utilisation proche de l'ambiante. Sa structure cristalline, de type NaCl déformée, est un empilement périodique de cinq couches Te^1-Bi-Te^2-Bi-Te^1 selon l'axe vertical, liées par des liaisons faibles de type van der Wals[92,93]. La solution solide Sb_2Te_3, de même structure, est souvent alliée avec Bi_2Te_3 pour maximiser les performances thermoélectriques : S = 180-240 µV.K^{-1}, σ = 600-1200 S.cm^{-1}, κ = 0,3-0,6 W.m^{-1}.K^{-1}, ce qui donne des ZT allant de 1,2 à 1,8 [94,95,96,97]. Une valeur de ZT = 1,35 pour un Bi_2Te_3 de type p non-allié a été reporté dans la littérature[71].

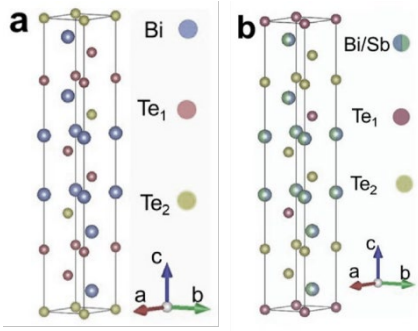
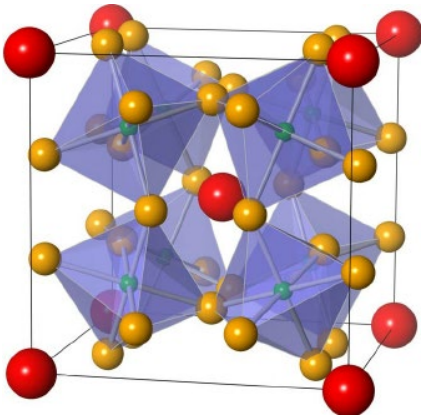


Figure 14. Structures cristallines (a) de Bi_2Te_3 et (b) de Bi_2Te_3/ Sb_2Te_3 [20].

- Skutterudites : Les skutterudites forment une famille de composés cristallisant dans une maille similaire au minéral éponyme, $CoAs_3$, de type cubique centrée complexe de 32 atomes et de formule général XY_6 (X = métal de transition type Co, Rh, Ir, Fe & Y = pnictogène, As, P et Sb)[98]. La maille élémentaire est composée de huit cubes d'éléments X, avec six de ces huit cubes occupés par des plans carrés d'atomes Y. Les deux vides restants peuvent être comblés par un ion électropositif R pour former une skuttérudite remplie (filled skutterudite, $X_8Y_{24}R_2$). Cet insert peut permettre de réduire la conductivité thermique[99]. Pour des températures comprises entre 700 et 800 K, les valeurs de ZT pour des skuttérudites dites dopées sont de 0,6 à 1,2[100,101] et de 1,2 à 1,8 pour des skuttérudites remplies[102,103].


Figure 15. Structure cristalline d'une skuttérudite remplie. Métaux de transitions, pnictogènes et "fillers" sont respectivement les sphères vertes, oranges et rouges[34].

- Alliages Half-Heusler : Les alliages Half-Heusler se basent sur le principe de phase de Heusler. C'est une phase intermétallique particulière cubique à face centrées, avec trois éléments, de formule A_2BX, où A est un métal noble ou de transition ou une terre rare, B un métal noble ou de transition et X l'élément principal. Elle possède quatre sous-réseaux interpénétrés cubiques à faces centrées. Dans le cas des Half-Heusler, de formule ABX, un des sous-réseaux est inoccupé. Les systèmes typiquement étudiés sont MNiSn (M=Ti, Zr, Hf), MCoSb, YFeSb (Y = V, Nb, Ta), XCoSb et ReNiSb (Re = terre rare)[93]. Ils ont d'excellentes valeurs de coefficient Seebeck (S > 100 $\mu V.K^{-1}$ [104]) et de conductivité électrique (10^3-10^4 $S.cm^{-1}$) mais leur conductivité thermique (≈ 3-20 $W.m^{-1}.K^{-1}$) limite les performances thermoélectriques[105]. Des méthodes de nanostructuration ou de dopage sont utilisées pour diminuer κ afin d'augmenter ZT[106]. Les valeurs de figure de mérite obtenues, pour des alliages souvent dopés, sont de l'ordre de 1,2-1,5 à des hautes températures (700-900 K)[106,107].

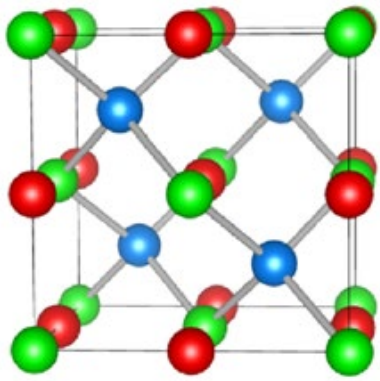


Figure 16. Structure cristalline d'un Half-Heusler. Atomes bleus = A ; rouges = B et verts = X.

- De nouveaux matériaux semblent attirer l'attention des chercheurs ces dernières années. Parmi eux, les Séléniures ont des performances remarquables et sont des matériaux composés d'un anion de Sélénium et d'un cation. Les deux cations les plus utilisés sont l'étain Sn et le Cu, pour former respectivement SnSe et Cu_2Se. Les mesures de ZT de 2,6 et 2,8 sur des cristaux isolés de SnSe, et de 3,1 sur des polycristaux[108], ont motivé les recherches sur ces alliages. Cependant, les problèmes de stabilité de ces matériaux limitent leurs performances thermoélectriques à des ZT allant de 0,1 à 1,5-1,6 sur une gamme de températures très étendue (300 à 1000K)[108].

  Une deuxième famille de matériaux ayant suscité de l'intérêt récemment est celle des "Zintl phases". Ce sont des composés intermétalliques formés d'un cation (issu du groupe 1 ou 2 du tableau périodique) et d'un métal (issu du groupe 13 à 16), formant des liaisons métalliques/ioniques intermédiaires dans des structures complexes. Les plus étudiés, à base de Mg_3Sb_2, peuvent être de type p ou n et atteignent des valeurs de ZT supérieures à 1 à des températures comprises entre 500 et 800 K, atteignant ZT = 1,8 [109].

III.3.2. Les polymères conducteurs

Bien que les matériaux inorganiques aient les meilleures propriétés thermoélectriques connues à ce jour, ils présentent des inconvénients similaires à leurs homologues en piézoélectricité : coûts de production élevés, fragilité, rigidité, présence de terres rares ou éléments toxiques. De plus, pour des températures d'applications proches de la température ambiante, seul le Bi_2Te_3 et ses dérivés sont de bons candidats avec des valeurs de ZT supérieures à 1. C'est pour cela que les matériaux organiques, et notamment les polymères conducteurs, sont apparus comme une alternative pertinente, grâce à la leur légèreté, leur flexibilité et leur abondance naturelle. Certains peuvent être naturels ou biosourcés. De plus, leur conductivité thermique intrinsèque est faible, inférieure à 0,4 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [81].

Les polymères conducteurs présentent des propriétés de transport électrique grâce à la présence d'une liaison π conjuguée, d'où leur nom : polymère conjugué. L'hybridation sp^2 des carbones présents permet aux électrons de cette liaison π d'être délocalisés le long de la chaîne. Cependant, les énergies de gap restent trop élevées (1-4 eV) pour avoir une bonne conductivité électrique. Un "dopage" est nécessaire. Contrairement au dopage par substitution d'atomes dans les semi-conducteurs inorganiques, il s'agit de réactions redox ou électrochimiques. Elles entraînent un transfert d'électrons qui vient arracher ou ajouter un électron au polymère. Un solvant protique peut aussi permettre ce dopage. Un contre-ion est essentiel pour assurer la neutralité électronique du polymère ainsi dopé.

Dans cette section, les principaux polymères conjugués seront abordés, ainsi que leurs propriétés thermoélectriques proches de la température ambiante :

- Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) : Le PEDOT est certainement le polymère conducteur le plus étudié, notamment dans les électrodes transparentes pour le photovoltaïque organique. Il possède une bande interdite de 0,9 eV et de faibles masse volumique et conductivité thermique (κ = 0,37 $W.m^{-1}.K^{-1}$)[110]. Cependant, sa faible solubilité ainsi que sa faible conductivité électrique (σ = 0,1 $S.cm^{-1}$) sont des inconvénients pour des applications thermoélectriques. L'utilisation de contre-ions permet la formation de copolymères, avec notamment le polystyrène sulfonate (PSS) donnant le PEDOT : Polystyrène Sulfonate (PEDOT :PSS) ou le toluène sulfonate pour le PEDOT : Tosylate (PEDOT :Tos). Cela permet de le rendre soluble et d'améliorer les performances thermoélectriques. Par exemple, la conductivité électrique est augmentée jusqu'à 80 $S.cm^{-1}$ dans le cadre d'un PEDOT :Tos stable à température ambiante, avec un coefficient Seebeck élevé entrainant une figure de mérite de 0,25[110]. Le PEDOT :PSS a des valeurs de conductivités thermiques similaires au

PEDOT mais des conductivités électriques supérieures[111]. Un traitement dans un solvant, apparenté à un dopage ionique, permet d'augmenter la conductivité électrique jusqu'à 1000 $S.cm^{-1}$ [112]. La valeur de ZT la plus élevée actuellement reportée dans la littérature est de 0,42, à température ambiante, pour un PEDOT:PSS dopé[113], mais cette valeur est controversée au sein de la communauté scientifique.

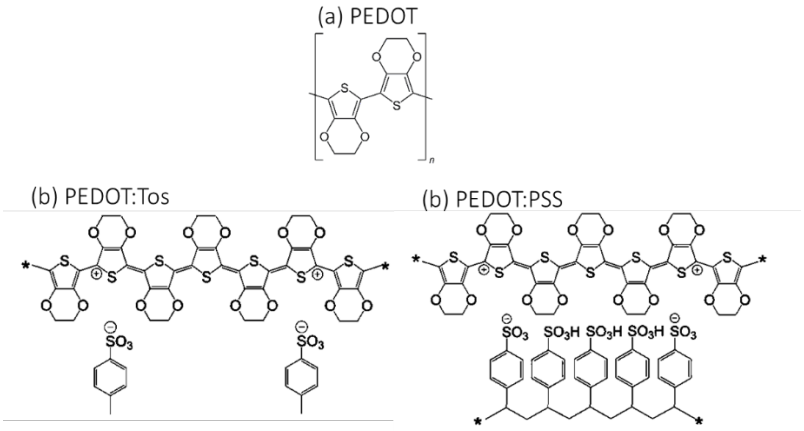


Figure 17. Structure chimique du (a) PEDOT, (b) PEDOT :Tos et (c) PEDOT :PSS.

- Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) : Le P3HT est un polymère conjugué largement étudié en électronique organique appartenant à la famille des polythiophènes. Il a pour avantage d'être soluble dans un grand nombre de solvants organiques et d'être facile à mettre en forme. Cependant, pour des applications thermoélectriques, sa conductivité électrique est faible et sa conductivité thermique élevée ($\kappa > 1$ $W.m^{-1}.K^{-1}$). La régiorégularité est un paramètre important des thiophènes. Une augmentation de cette dernière permet d'augmenter significativement la conductivité électrique (+1000%) en maintenant le coefficient Seebeck constant[114]. Le dopage chimique est également utilisé pour augmenter les performances thermoélectriques du P3HT[115–117].

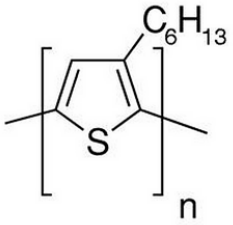


Figure 18. Structure chimique du P3HT

- Polyaniline (PANI) : La polyaniline est un polymère conducteur répandu en thermoélectricité en raison de son faible coût de production, de sa facilité de mise en œuvre, de sa stabilité chimique et sa faible conductivité thermique[118]. La structure chimique est présentée à la Figure 19. Plusieurs formes peuvent être obtenues. La plus intéressante est l'éméraldine en raison de sa stabilité chimique à température ambiante et de sa conductivité électrique élevée après dopage. Sur des films dopés à l'acide, celle-ci peut être augmentée jusqu'à 200 $S.cm^{-1}$ tout en maintenant une conductivité thermique faible[119]. Les figures de mérite résultantes, pour des PANI dopés, sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} [119,120].

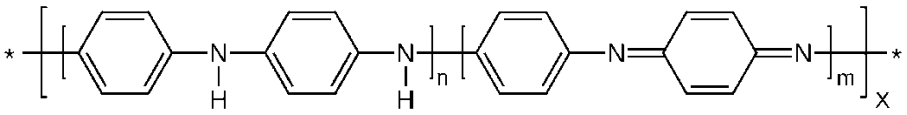


Figure 19. Structure chimique de la polyaniline.
(m ; n) = (0 ; 1) : Leucoéméraldine, (m ; n) = (0.5 ; 0.5) : Eméraldine, (m ; n) = (1 ; 0) : Pernigraniline.

Le Tableau 8 ci-dessous présente les propriétés thermoélectriques des principaux polymères conjugués.

Tableau 8. Propriétés thermoélectriques de polymères conducteurs.

Polymère	σ ($S.cm^{-1}$)	S ($\mu V.K^{-1}$)	κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	PF ($\mu W\ m^{-1}.K^{-1}$)	ZT	Ref.
PEDOT : PSS (+DMSO)	891	21,76	-	42,1	-	[112]
PEDOT :PSS (+DMSO/EG)	$8,8.10^4$	72	0.24	480	0,42	[113]
PEDOT :Tos	80	200	0,37	320	0,25	[110]
P3HT (+ FTS)	27,7	60	-	10	-	[115]
P3HT-reg	226	42	-	39,1	-	[114]
P3HT (+BM)	3460	22	-	171	-	[117]
P3HT (+Mo(tfd-$COCF_3$)$_3$)	509	56	-	160	-	[121]
PANI (+ CSA)	≈200	10	0,67	-	0,008	[119]
PANI (+ HCl)	41	9	0,276	-	0,0004	[120]

III.3.3. Les matériaux composites

Comme cela a été mentionné pour les matériaux piézoélectriques, les matériaux composites, alliant des charges et une matrice, ont gagné en intérêt dans le domaine de la thermoélectricité au fil des années. Les matériaux classiques inorganiques sont lourds, chers et pour certains toxiques. Les matériaux organiques, notamment les polymères conducteurs, sont eux légers, flexibles, peu coûteux. Cependant, leurs performances thermoélectriques sont plus faibles. En incorporant des charges conductrices, inorganiques ou organiques, les composites tirent profit des propriétés des deux constituants en gardant la légèreté et la flexibilité de la matrice tout en améliorant les propriétés thermoélectriques.

Dans cette partie, les différentes voies d'élaboration des composites ne seront pas développées mais la dispersion homogène des charges conductrices dans la matrice polymère reste un défi. En fonction des contraintes et des besoins expérimentaux, plusieurs voies sont principalement utilisées, notamment la voie solvant, l'extrusion et récemment l'électrofilage, qui peuvent impacter les propriétés finales.

III.3.3.1. Matériaux composites charges inorganiques/matrice polymère conducteur

À température ambiante, l'utilisation de polymère conducteur, comme matrice, et de charges inorganiques vise à combiner leurs propriétés thermoélectriques tout en préservant la flexibilité, la légèreté et la faible conductivité thermique du polymère. De plus, la création d'interfaces, ainsi que leurs modifications, ont permis d'atteindre des coefficients Seebeck élevés grâce à un "filtrage en énergie" aux interfaces[122,123]. Ces interfaces entraînent aussi de la diffusion des phonons qui permet de réduire les conductivités thermiques[124,125]. Ainsi, l'utilisation de composites permet d'obtenir des coefficients Seebeck élevés grâce aux composés inorganiques, de bonnes conductivités électriques[124,125] et des conductivités thermiques relativement faibles. Le Tableau 9 présente les propriétés thermoélectriques de composites à charges inorganiques/matrice polymère conducteur.

Tableau 9. Propriétés thermoélectriques des composites charges inorganiques/matrice polymère conducteur.

Composite	σ ($S.cm^{-1}$)	S ($\mu V.K^{-1}$)	K ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	PF ($\mu W\ m^{-1}.K^{-1}$)	ZT (T=300K)	Ref.
Te/PEDOT:PSS	115	215	-	284	-	[123]
SnSe/PEDOT:PSS	320	110	0,36	380	0,32	[124]
BiSbTe*/PEDOT:PSS	2270	37,1	-	312	-	[126]
Te/PANI	102	102	-	105		[125]
Bi_2Te_3/P3HT	10	117	-	13,6	-	[122]
MoS_2*/PEDOT:PSS	1250	19,5	0,27	45,6	0,04	[127]

*MoS_2 : Disulfure de Molybdène, BiSbTe = alliage Bismuth-Antimoine-Telluride

III.3.3.2. Matériaux composites charges inorganiques/matrice polymère thermoplastique

En thermoélectricité, les composites à matrice polymère isolant, principalement thermoplastique, ont récemment été étudiés car certains peuvent être biosourcés ou naturels, sont flexibles et ont une faible conductivité thermique intrinsèque. Les polymères thermoplastiques sont composés de longues chaînes macromoléculaires où la majorité des carbones présents sont hybridés sp^3. La mobilité des chaînes, et la flexibilité du matériau, sont supérieures aux polymères conjugués. Ces polymères non-conjugués possèdent une faible conductivité thermique mais sont isolants électriquement. L'ajout de charges conductrices permet donc de conférer des propriétés de conduction électrique. L'augmentation de conductivité électrique n'est pas proportionnelle à celle de la conductivité thermique, à l'inverse des métaux[128]. La conductivité électrique du composite dépend alors largement de la charge conductrice utilisée tandis que la valeur de conductivité thermique reste similaire à celle de la matrice initiale[129]. La création d'interfaces charges-matrice induit des

phénomènes de diffusion de phonons sans perturber le transport électronique. Ces composites peuvent être considérés comme des systèmes "EPTI" (= "Electrons-percolation thermal insulator") : percolation électrique par les porteurs de charges mais proches de l'isolant thermique grâce à la diffusion de phonons.

Les excellentes propriétés thermoélectriques intrinsèques des matériaux inorganiques en font d'excellents candidats pour les composites à matrice polymère isolant. L'ajout de charges inorganiques telles que Bi_2Se_3[130], Ag_2Te_3[131] ou BiSbTe[132] permet d'améliorer simultanément la conductivité électrique et le coefficient Seebeck, ce qui semble montrer un découplage entre ces deux grandeurs dans ces composites. Les valeurs mesurées expérimentalement sur les composites sont proches de celles des matériaux inorganiques massifs. De plus, les conductivités thermiques sont diminuées, avec des valeurs proches de celles des matrices polymères (< 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$) en raison de la diffusion de phonons aux interfaces formées. Ainsi, les figures de mérite obtenues (ZT = 0,02[130] ; 0,005[131] ; 0,05[132]) sont comparables à celles des composés inorganiques massifs mais pour des matériaux présentant de nombreux avantages : plus légers et avec une moindre utilisation de composés toxiques. Les nanofils métalliques, tels que les nanofils de Nickel[133] (ZT = 0,15), ont aussi attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de leur très haute conductivité électrique, leur facteur de forme élevé et, pour certains, de l'abondance naturelle de ces métaux.

Le Tableau 10 regroupe les principales charges inorganiques utilisées dans les matrices polymères isolants.

Tableau 10. Propriétés thermoélectriques des composites à charges inorganiques/polymères isolants.

Composite	**σ ($S.cm^{-1}$)**	**S ($\mu V.K^{-1}$)**	**κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)**	**PF ($\mu W\ m^{-1}.K^{-1}$)**	**ZT (T=300K)**	**Ref.**
Bi_2Se_3/PVDF	51	80	0,42	32,6	0,02	[130]
80% Ni NW*/PVDF	2900	27	0,55	220	0,15	[133]
Cu_2Se NW*/PVDF	55,8	14	0,79	105,3	0,04	[134]
Ag_2Te_3 NW*/PMMA	5,12	-93	0,3	4,8	0,005	[131]
$Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$/PVA	23	144	0,29	47,7	0,05	[132]
Bi_2Te_3/PVA	0,02	-166	-	0,04	-	[135]
Ag_2Se*/PVP	929	-143	0,51 (calculée)	1910	1,1	[136]
BiSbTe/P(VDF-co-TrFE)	0,62	252	-	4,0	-	[137]

*NW = Nanofils, Cu_2Se = Nanofils de Séléniure de Cuivre, Ag_2Te_3 = Tellurure d'Argent (III) Ag_2Se = Diséléniure d'Argent (I)

III. Les nanotubes de carbone et composites associés

III.1. Les nanotubes de carbone

La chimie du carbone a été révolutionnée dans les années 1980 avec la découverte des fullerènes (C60) par Kroto *et al.*[138] puis dans les années 1990 avec l'observation par Iijima *et al.*, par microscopie électronique à transmission, de filaments carbonés avec un diamètre nanométrique, appelés nanotubes de carbone (NTC)[139]. La synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets par Iijima & Ichihashi[140] et Bethune *et al.*[141] est l'élément déclencheur d'un nombre colossal de recherches liées aux nanotubes de carbone.

Un nanotube de carbone est généralement décrit comme un plan de graphène de réseau hexagonal enroulé sur lui-même pour former une structure tubulaire. Il peut être constitué d'un, de deux, ou de plusieurs tubes, liés entre eux par des liaisons van der Waals. Ils sont nommés respectivement mono-, bi- ou multi-feuillets et abrégés SW- (single walled), DW- (double walled) et MW-CNT (multi walled carbon nanotubes). Leurs diamètres sont de l'ordre du nanomètre (d = 1-100 nm) tandis que leur longueur (l) est de l'ordre du micromètre, ce qui leur confèrent un facteur de forme (l/d) très élevé[142]. Leur surface spécifique, c'est-à-dire le rapport entre leur surface et leur masse, est également très grande, de 200 m²/g (MWCNT) à 1315 m²/g (SWCNT)[142].

La structure atomique d'un nanotube de carbone monofeuillet est décrite par son vecteur chiral[143] : $\overrightarrow{C_h} = n\overrightarrow{a_1} + m\overrightarrow{a_2}$. n et m sont des entiers qui traduisent le diamètre et la symétrie d'enroulement des nanotubes, $\overrightarrow{a_1}$ et $\overrightarrow{a_2}$ étant les vecteurs unitaires et $\theta(\overrightarrow{a_1}, \overrightarrow{a_2})$ est l'angle de chiralité. En prenant un atome de carbone arbitraire, la chiralité des tubes est déterminée par le déplacement n selon $\overrightarrow{a_1}$ et m selon $\overrightarrow{a_2}$ pour retrouver un environnement identique. Les nanotubes sont majoritairement "chiraux" (0 < θ < 30°). Cependant, il existe deux cas particuliers : si m = 0, les nanotubes sont de types "zig-zag" (θ = 0°) ; si n = m, ils sont de types "armchair" (θ = 30°) (Figure 20).

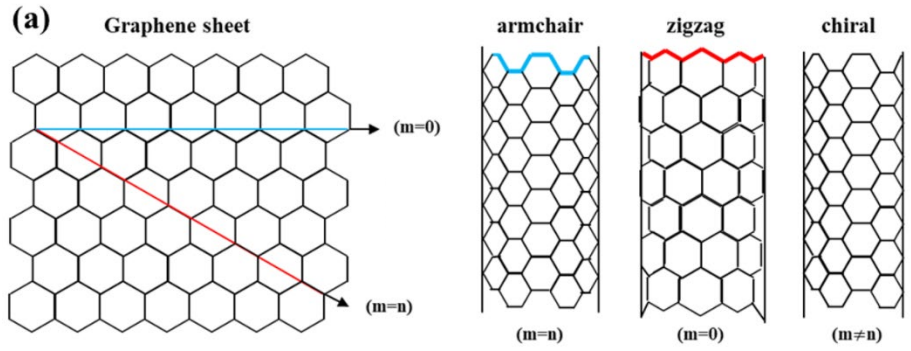


Figure 20. Représentation schématique de la chiralité d'un nanotube de carbone, à partir d'une feuille de graphène 2D [143].

- **Nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNT)**

Les nanotubes de carbone monofeuillets sont constitués d'un unique plan de graphène enroulé sur lui-même. Leurs diamètres varient du dixième de nanomètre à quelques nanomètres et les longueurs de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres[144], en fonction des méthodes de synthèse et des conditions utilisées. Les propriétés physico-chimiques sont déterminées par la nature du nanotube, qui dépend de sa chiralité. Ils peuvent être de types métalliques, semi-métalliques ou semi-conducteurs. La condition pour obtenir des nanotubes de carbone de type métalliques ou semi-métalliques peut être exprimée par $n - m = 3q$, avec q un entier. Seuls les nanotubes satisfaisant $n = m$ sont purement métalliques (avec une bande de gap nulle)[143]. Statistiquement, un tiers des conformations donne alors des nanotubes "métalliques", tandis que les deux tiers restants sont semi-conducteurs ou semi-métalliques. Ces proportions sont retrouvées dans une poudre commerciale.

- **Nanotubes de carbone multifeuillets (MWCNT)**

La structure des nanotubes de carbone multifeuillets est moins bien connue que celle des monofeuillets à cause de sa complexité. Un modèle est principalement utilisé pour la décrire : les "Poupées Russes"[143]. Les nanotubes monofeuillets sont imbriqués les uns dans les autres ; le diamètre du premier nanotube étant plus petit que son voisin le plus proche, et ainsi de suite. La "coquille extérieure" du nanotube multifeuillet peut donc être décrite comme un nanotube monofeuillet simple. Un second modèle existe, issu de simulations numériques, appelé "parchemin"[143], qui les décrit comme un seul plan de graphène enroulé plusieurs fois sur lui-même. La distance inter-tubes est de l'ordre de la distance entre deux plans de graphène dans un structure graphite, soit 3,4 Å [139]. Leurs diamètres intérieurs et extérieurs sont compris respectivement entre 1 et 3 nm et entre 2 et 100 nm tandis que leurs longueurs varient entre 1 et 1000 µm [144]. La présence d'électrons délocalisés, due à l'hybridation sp^2 des carbones, permet de générer des liaisons π-π inter-tubes qui maintiennent cette structure "multifeuillets". Cependant, plus de défauts structurels sont induits, ce qui tend à diminuer leurs propriétés. Leur structure diminue aussi leur flexibilité. À noter que les nanotubes multifeuillets sont plus faciles à produire en grande quantité, et sont donc bien moins chers que leurs homologues monofeuillets.

III.1.1. Méthodes de synthèse

III.1.1.1. Méthode de l'arc électrique

Dans une chambre de synthèse en atmosphère inerte (parfois en milieu liquide), deux électrodes en graphite sont placées à proximité. Un courant élevé est appliqué, les électrodes sont mises en contact de manière à générer un arc électrique, puis écartées de 1-2 mm. Le courant est maintenu et l'arc électrique génère la sublimation de l'anode en vapeur de carbone. Ce "gaz" est condensé sur la cathode et refroidi par le gradient thermique. Le dépôt cathodique, ainsi que la suie déposée sur les parois, contiennent les nanotubes de carbone et d'autres formes carbonées.

Si les électrodes sont faites de graphite pur, les nanotubes formés sont multifeuillets. En revanche, si les électrodes utilisées sont un mélange graphite-catalyseur (Ni, Fe, Rh-Pt, etc), des nanotubes monofeuillets seront synthétisés. Les propriétés des nanotubes (taille, diamètre, etc) dépendent de l'atmosphère choisie, de la température, des électrodes et du catalyseur. Les diamètres varient entre 1 et 50 nm, avec des longueurs pouvant aller jusqu'à 50 microns[145].

Cette méthode a plusieurs avantages : peu chère, facilement mise en place et modulable. De plus, les nanotubes produits n'ont que très peu de défauts. Cependant, le rendement est faible et la méthode de purification des tubes, due à la présence de plusieurs composés carbonés dans le plasma, est complexe.

III.1.1.2. Méthode de l'ablation laser

Dans un four haute température à atmosphère contrôlée, une pastille en graphite chauffée (1400°C) est la cible d'un laser à haute énergie, pulsé ou continu. La matière est sublimée et est entraînée par un flux de gaz inerte vers un collecteur, qui est classiquement un cône de cuivre, maintenu à des températures basses.

À l'image de la méthode de l'arc électrique, si la cible en graphite est pure les nanotubes de carbone synthétisés seront multifeuillets. Si la cible contient des métaux de transition, les produits seront alors monofeuillets. Les paramètres de synthèse tels que la puissance et la longueur d'onde du laser, la nature du gaz et de la cible ainsi que la température influent sur les propriétés des nanotubes obtenus. Les diamètres obtenus varient de 1 à 10 nm pour les SWCNT et de 10 à 40 nm pour les MWCNT, avec des longueurs allant jusqu'à quelques dizaines de microns[146].

Les nanotubes de carbone produits sont de qualité supérieure et aucun sous-produit n'est observé. Cependant, le taux de production est limité et la méthode est très coûteuse, notamment en énergie.

III.1.1.3. Chemical Vapor Deposition (CVD)

La décomposition chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) est la méthode la plus communément utilisée grâce à son haut rendement. Elle consiste à faire passer une vapeur d'hydrocarbure (généralement un gaz de type méthane ou éthylène) dans un réacteur au sein duquel est présent un substrat, en présence de matériaux catalytiques. La température élevée permet la décomposition du précurseur carboné sur ce substrat, afin d'induire la croissance des nanotubes. Les catalyseurs peuvent être sous toutes les formes (gaz, liquides, solides) mais sont, en général, adsorbés à la surface du substrat.

L'utilisation de catalyseurs (Fe, Co, Ni) permet de travailler à des températures "basses" en diminuant la température de décomposition des hydrocarbures afin d'éviter la pyrolyse (dégradation) des nanotubes de carbone formés[147]. Cependant, ces catalyseurs restent à la surface ou aux extrémités des nanotubes synthétisés. Le taux des résidus de catalyse est estimé autour de 10% de la masse totale. Leur nature détermine le type de nanotube formé (mono- ou multifeuillets) et influence leurs propriétés. De plus, les températures plus basses favorisent les nanotubes multifeuillets tandis que celles plus élevées entrainent la formation de nanotubes monofeuillets[147]. En contrôlant les paramètres de synthèse, les diamètres des nanotubes peuvent être contrôlés, allant de 1 nm (SWCNT) à 100 nm[148].

La méthode ainsi décrite est la CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition), il s'agit de celle la plus utilisée. Cependant, la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est en vogue pour la synthèse des nanotubes de carbone. Le principe reste similaire mais la décomposition du précurseur carboné est favorisée par un gaz plasma.

III.1.2. Conductivité électrique

Les nanotubes de carbone sont de très bons conducteurs électriques, à l'image des très bonnes propriétés du graphène. Le mécanisme de conduction électrique est principalement régi par les électrons libres délocalisés le long du nanotube du fait de l'hybridation sp^2 des carbones le constituant, notamment l'orbitale $2p_z$ perpendiculaire au plan de graphène[149].

Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone dépendent de leur structure et de leur chiralité. Comme présenté précédemment, ils peuvent présenter des propriétés de type semi-métallique, métallique ou semi-conducteur. Seuls les nanotubes "armchair" sont des conducteurs métalliques parfaits, avec une bande de gap nulle, grâce à leur symétrie[149]. En raison de la courbure d'un nanotube et de la combinaison d'hybridation π-σ des carbones, les nanotubes de type "zig-zag" ont une énergie de gap non-nulle, qui reste cependant très faible. Les nanotubes chiraux sont eux

semi-conducteurs avec une énergie de gap entre 0,2 et 0,9 eV[149]. Cette dernière est inversement proportionnelle à leur diamètre ($E_g \approx 0,7$ eV/d (nm))[149]. La structure électronique d'un nanotube de carbone multifeuillets parfait peut être définie par la somme des contributions de chaque nanotube monofeuillet qui le constituent[150], les interactions intertubes ayant une contribution négligeable.

La conductivité électrique d'un nanotube de carbone monofeuillet est similaire à celle d'un multifeuillet parfait. Elle a été reportée, par simulation numérique, à 10^6 - 10^7 $S.m^{-1}$ [151] et 5.10^4 - 10^6 $S.m^{-1}$ respectivement[152,153]. Cependant, expérimentalement, les défauts structurels entraînent une diminution des valeurs obtenues. De plus, la conductivité électrique d'un nanotube isolé n'est pas la même que celle d'une poudre compactée de nanotubes. Les valeurs reportées dans la littérature sont comprises entre 500 $S.m^{-1}$ [154] pour des poudres compactées de MWCNT et 5000 $S.m^{-1}$ [154] sur une feuille de MWCNT, voire 10^6 $S.m^{-1}$ annoncée par le fabricant. Cette différence s'explique par la création de résistances de contacts inter-tubes et de défauts limitant la mobilité des porteurs de charges.

III.1.3. Propriétés mécaniques

Grâce à leur structure et leurs liaisons covalentes C-C, les nanotubes de carbone sont considérés parmi les matériaux les plus performants mécaniquement, en particulier dans leur direction axiale. Les modèles théoriques prédisent des valeurs de module d'Young de l'ordre du TPa, proche de celle du graphite (≈ 1 TPa). Différentes techniques expérimentales ont permis de mesurer des valeurs de 1,3-1,8 TPa pour les SWCNT et de 0,9 à 1,3 TPa pour les MWCNT [155], pour lesquelles le nombre de feuillets ne semble pas influer[156].

Les contraintes à la rupture mesurées sont de l'ordre de quelques dizaines de GPa (20-60) pour les nanotubes, mono-[157] ou multi-feuillets[158]. Les allongements à la rupture sont compris entre 10-15%[159]. De plus, plusieurs études montrent que les nanotubes sont flexibles dans l'axe radial : ils possèdent une élasticité en flexion[160].

III.1.4. Conductivité thermique

Les nanotubes de carbone sont présentés comme d'excellents conducteurs thermiques. La conductivité thermique est principalement régie par le mécanisme de conduction par phonons. Il dépend lui-même de plusieurs paramètres : nombre de phonons activés, libre parcours moyen des phonons (estimé entre 10 nm et 10 µm en fonction de leur fréquence[161]) et phénomènes de diffusion aux surfaces/interfaces[162]. Les mécanismes de transfert de chaleur peuvent aussi dépendre de l'énergie de gap ; dans les nanotubes chiraux, métalliques, la conductivité thermique totale peut inclure une contribution électronique[162].

Comme pour la conductivité électrique, la conductivité thermique des nanotubes de carbone dépend de leur structure : nature (mono- ou multifeuillets), longueur, diamètre, morphologie, arrangement atomique et défauts[162]. Par exemple, selon Mingo *et al.*[163], leur conductivité thermique est directement proportionnelle à leur longueur[163].

Les valeurs de conductivité thermique mesurées sont très différentes en fonction de l'échantillon considéré. Sur un nanotube isolé, elles peuvent être très élevées : 3600 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour un SWCNT[164] et 3000 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour un MWCNT[165]. Les nanotubes multifeuillets étant composés de plusieurs feuillets de graphène, la diffusion de phonons entre les tubes internes diminue théoriquement la conductivité thermique. Les valeurs calculées par simulation numérique sont légèrement supérieures pour des nanotubes monofeuillets (6600 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour un SWCNT isolé[166]). Toutefois, dans le cas d'échantillons possédant un réseau de nanotubes (pastilles, films, agglomérats), les conductivités thermiques chutent drastiquement (de 0,1 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à quelques centaines de $W.m^{-1}.K^{-1}$ [167]) en raison de la création de défauts et de résistance de contact inter-tubes qui induisent des phénomènes de diffusion de phonons.

III.1.5. Propriétés thermoélectriques

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés thermoélectriques intrinsèques. Hicks *et al.*[168] ont montré, dès 1993, que ces matériaux "conducteurs 1D" pouvaient atteindre des facteurs de puissance très élevés. Grâce à un effet de confinement qui limite le déplacement des électrons dans certaines directions de l'espace, le coefficient Seebeck peut être découplé de la conductivité électrique. Cependant, leur haute conductivité thermique limite l'intérêt d'utiliser des nanotubes seuls en thermoélectricité. Leurs propriétés mécaniques permettent d'envisager des réseaux solides nanostructurés à la base de composites légers et flexibles[169].

Ils exhibent des coefficients Seebeck majoritairement positifs (de type p), où les trous sont les principaux porteurs de chargeurs, mais différents traitements, dopages ou fonctionnalisation peuvent entraîner des coefficients négatifs (type n). Comme pour les autres propriétés citées, les paramètres géométriques (chiralité, longueur, diamètre), entre autres (méthodes de synthèse, impuretés, etc), influent sur les coefficients Seebeck réels (compris entre -140 et 260 $\mu V.K^{-1}$)[170]. Les nanotubes métalliques présentent des valeurs de coefficients Seebeck moins élevées que leurs homologues semi-conducteurs du fait de leur symétrie et de la quasi-constance de leur densité d'états électroniques proche du niveau de Fermi. Le Tableau 11 regroupe différentes valeurs de propriétés thermoélectriques pour les nanotubes de carbone, dépendantes des facteurs énoncés ci-dessus.

Tableau 11. Coefficients Seebeck et conductivités électriques intrinsèques de différents nanotubes de carbone.

Type de nanotube	Nature	S (µV.K^{-1})	σ (S.cm^{-1})	Ref.
SWCNT (individuel)	Métallique	42	4000	171
SWCNT (individuel)	Métallique	- 40	-	172
SWCNT (individuel)	Métallique	35	-	
	Semi-conducteur	260	-	
SWCNT	Métalliques (agglo)	48	-	173
SWCNT	Métalliques (agglo)	- 30	-	
SWCNT (films)	Métalliques	15	200	174
	Semi-conducteurs	160	50	
	Mix	35	12,5	
SWCNT (films)	Mix	- 43	660	175
SWCNT (films, ≠ épaisseurs)	Semi-conducteurs	59	4700	176
		78	3700	
		88	3200	
MWCNT (films, ≠ longueurs)	-	6	1100	177
	-	10	2100	

III.1.6. Fonctionnalisation

La fonctionnalisation est un procédé qui modifie la surface d'un matériau grâce à l'ajout de molécules ou de nanoparticules. Elle peut être de nature covalente (par liaisons chimiques) ou non-covalente (adsorption, interactions électrostatiques). Appliquée aux nanotubes de carbone, elle permet de modifier leurs propriétés (physiques, mécaniques, électriques, etc.) et, notamment, d'améliorer la dispersion dans les solvants et dans les matrices polymères[178].

III.1.6.1. Fonctionnalisation par voie covalente

Deux stratégies sont employées pour réaliser la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone : par fonctionnalisation directe de la paroi ou par fonctionnalisation des défauts structurels[178]. Ces derniers sont générés lors des étapes de synthèse ou de purification des nanotubes à cause de la présence d'espèces oxydantes. Ces défauts sont facilement stabilisés par des groupes hydroxyles (-OH) ou acides carboxyliques (-COOH) pour former les nanotubes fonctionnalisés NTC-COOH ou NTC-OH. Ces derniers peuvent être utilisés sous ces formes directement ou en tant que précurseurs pour d'autres réactions chimiques (greffage de polymère ou estérification par exemples) afin d'obtenir d'autres nanotubes fonctionnalisés. La fonctionnalisation directe des parois des

nanotubes est majoritairement utilisée pour la fluorination des nanotubes de carbone (CNT-F), utilisés comme précurseurs de réaction de substitution du fait de la liaison faible C-F.

La fonctionnalisation covalente, en fonction des groupements ajoutés, permet notamment d'augmenter la solubilité des nanotubes dans tous types de solvant en diminuant le caractère hydrophobe des nanotubes. Elle permet aussi d'améliorer leur dispersion dans les matrices polymère, en limitant leur agglomération tout en amélioration l'affinité matrice-CNT[178].

III.1.6.2. Fonctionnalisation par voie non-covalente

La fonctionnalisation non-covalente des nanotubes de carbone est une technique non-destructive qui repose sur leur interaction avec le fonctionnalisant par des liaisons dites faibles (van der Waals, hydrogènes, moments dipolaires, empilement π- π, CH- π, etc). Leur structure et leur surface ne sont pas altérées ce qui permet de conserver certaines de leurs propriétés (par exemple, mécaniques). Au contraire de la fonctionnalisation covalente, elle ne perturbe ni le système conjugué d'électrons π (et n'affaiblit donc pas les propriétés de transports) ni la configuration sp^2 des carbones présents. Deux voies sont majoritairement utilisées : par "polymer wrapping", lorsque les longues chaînes d'un polymère, souvent à squelette conjugué, s'enroulent autour du nanotube, ou par surfactants[179]. Ces derniers peuvent être de nature très variée (non-ioniques, anioniques, cationiques), dont des hydrocarbures avec notamment les hydrocarbures aromatiques comme le pyrène. Grâce à leur structure composée d'au moins un cycle aromatique, ils s'adsorbent à la surface des nanotubes grâce à des interactions appelées "empilement π-π". Deux modèles essayent d'expliquer cette adsorption : celui des interactions électrostatiques ou celui des interactions directes[180]. Cependant, il n'existe pas de consensus scientifique sur le sujet.

Avoir besoin d'une unique molécule "adsorbable" comme précurseur de la fonctionnalisation implique une grande possibilité d'agents de fonctionnalisation. Tous types de molécules peuvent être greffées ensuite en surface (nanoparticules, polymères, biopolymères, etc). Par exemple, l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés par voie non-covalente peut augmenter dans les composites à matrice polymère, simultanément, les propriétés mécaniques et électriques[181] ou la constante diélectrique[182]. Une étude de Jang *et al*. montrent que l'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés par voie non-covalente permet d'augmenter le coefficient Seebeck et la conductivité électrique en diminuant la conductivité thermique du composite étudié[183]. La fonctionnalisation par voie non-covalente peut offrir un large choix de possibilités simplement par la sélection des agents de fonctionnalisantion, en fonction des besoins expérimentaux (matrices et/ou solvants utilisés, propriétés voulues).

III.2. Matériaux composites avec des nanotubes de carbone

III.2.1. Évolution de la conductivité électrique dans un composite

La conductivité électrique d'un composite à matrice polymère dépend de nombreux paramètres : température, nature & fraction des constituants, dispersion des charges, défauts, etc. Différents modèles théoriques ont été proposés afin de décrire l'évolution de la conductivité électrique en fonction principalement de la température et du taux de charges. Dans le modèle du "seuil de percolation", la conductivité électrique dépend de la fraction volumique de la phase conductrice. Dans le cas d'un composite à matrice isolante avec des charges conductrices, l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique de charges est représentée sur la Figure 21.

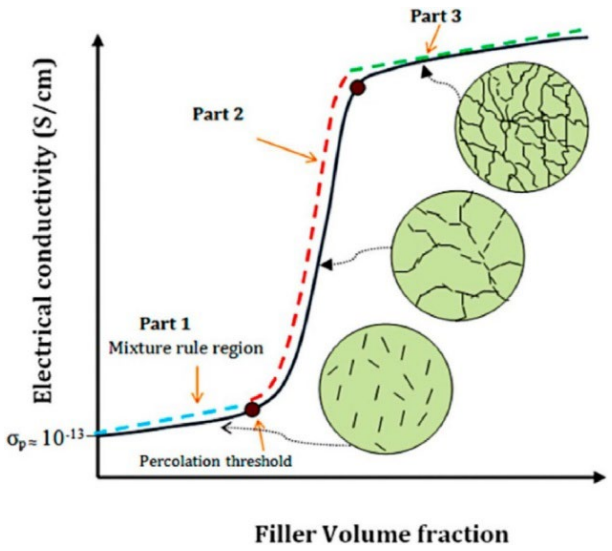


Figure 21. Évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique de charges

Lorsque que la fraction charges est faible, la valeur de la conductivité électrique est proche de celle de la matrice ; le composite est isolant électrique. Lorsque cette fraction augmente jusqu'à un certain point (Φ_c sur la figure), la conductivité électrique augmente de plusieurs ordres de grandeurs. Les charges conductrices forment alors un réseau conducteur appelé "amas percolant" à travers le réseau isolant de la matrice. Cette fraction volumique particulière de charges, où le matériau passe d'isolant à conducteur électrique, est appelé seuil de percolation électrique (Φ_c).

La relation de proportionnalité suivante, appelée loi de Kirkpatrick, permet de décrire la théorie de la percolation (Équation 25)[184] :

$$\sigma = \sigma_0 \, (\phi - \phi_c)^t \qquad \text{Équation 25}$$

où σ est la conductivité électrique du composite ($S.m^{-1}$), σ_0 est la conductivité intrinsèque des charges conductrices ($S.m^{-1}$), ϕ est la fraction volumique des charges (vol%), ϕ_c la fraction volumique de percolation ou seuil de percolation électrique (vol%) et t l'exposant critique.

Ce dernier est associé aux propriétés de transport et décrit la dimensionnalité du réseau percolant. Ses valeurs universelles ont été définies à t = 1,3 à 2D et t = 2,0 à 3D[184]. Cependant, ces valeurs peuvent varier en fonction des systèmes étudiés. Par exemple, Balberg *et al.* ont montré que la conduction par effet tunnel influait aussi sur les valeurs de cet exposant critique[185]. Dans des systèmes comportant des nanotubes de carbone, elles peuvent être donc comprises entre t = 1 à 4 [186,187].

III.2.2. Composites nanotubes de carbone/matrice polymère pour la piézoélectricité

Les nanotubes de carbone ont été utilisés en tant que charges, dans des matrices polymères électroactives, afin de former des composites aux propriétés piézoélectriques améliorées. Les fractions de nanotubes restent faibles (inférieures au seuil de percolation), de fait que le composite reste isolant électrique. Dès 2004, il a été démontré que l'utilisation de ces charges dans une matrice PVDF augmentait la réponse piézoélectrique du composite[188]. D'une part, la présence des nanotubes de carbone, en agissant comme agent nucléant, favorise la formation de la phase β, la plus électroactive [188,189]. D'autre part, les NTC augmentent la polarisation interfaciale par accumulation de charges aux interfaces, améliorant ainsi les propriétés électroactives des composites[189,190].

Des observations similaires ont été effectuées sur des matrices copolymères fluorées, dont le P(VDF-co-TrFE). Similairement à l'effet sur les matrices PVDF, l'ajout de nanotubes de carbone favorise la formation de la phase électroactive FE, bien que théoriquement elle devrait être la seule phase présente dans ce copolymère à température ambiante[191]. De plus, leur présence augmente la polarisation par effets de charge aux interfaces avec le copolymère, ce qui augmente la réponse piézoélectrique du composite étudié[191,192]. Les électrons délocalisés à la surface des nanotubes de carbone entraînent la formation de larges dipôles aux interfaces avec la matrice polymère[191]. Il semblerait que des complexes "donneurs-accepteurs" entre les électrons-π délocalisés des nanotubes et les groupements C-F de la matrice, fortement électrophiles, puissent se former[193]. De plus, ces charges conductrices peuvent se comporter comme des pseudo-électrodes avec une matrice isolante, créant ainsi des micro-condensateurs[194,192]. Grâce à ces phénomènes, les constantes diélectriques mesurées sont supérieures à celles du copolymère seul, et les valeurs de polarisation rémanente[195] et de coefficients piézoélectriques[188,3] sont améliorées.

Les fractions de charges étant très faibles dans ces composites piézoélectriques (souvent inférieurs à 2 vol%), leur dispersion est d'autant plus importante. Une des méthodes utilisées pour l'améliorer est la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. En plus d'améliorer la dispersion, qui peut être directement assimilée à l'augmentation des propriétés diélectriques[182], la fonctionnalisation

induit une modification des interactions chimiques entre les tubes et la matrice. La formation de liaison hydrogène entre la surface de ces tubes (-OH) et les atomes F de la matrice polymère est facilitée, ce qui peut augmenter la polarisation interfaciale. Les valeurs du coefficient piézoélectrique d_{33}, du taux de cristallinité et de la fraction de phase FE sont ainsi améliorées[192,196], ainsi que la réponse ferroélectrique[197]. Begum *et al.* montrent une amélioration du coefficient piézoélectrique d_{33} dans une matrice PVDF avec des nanotubes fonctionnalisés époxy (par réaction de la fonction -OH)[198]. D'autres types de charges fonctionnalisées sont également reportées dans la littérature dans des matrices PVDF pour des applications piézoélectriques : MWCNT-Silane (-Si-CH_2OH)[199], SWCNT-OH [200], MWCNT-ef (groupe epoxy)/ MWCNT-ac (groupe acyle)[198], entre autres.

Outre la fonctionnalisation par voie covalente, la fonctionnalisation par voie non-covalente, à base de pyrène, augmente la constante diélectrique du composite[201]. La présence du pyrène organique, isolant, sur la surface des nanotubes permet d'augmenter le nombre de micro-condensateurs formés.

Le Tableau 12 fait une liste non-exhaustive des composites référencés dans la littérature pour des composites à matrice fluorée et nanotubes de carbone, fonctionnalisés ou non. Les propriétés piézoélectriques, diélectriques et ferroélectriques sont présentées.

Tableau 12. Propriétés piézoélectriques et diélectriques des composites NTC/matrice polymère fluoré.

Composite	d_{xy} (pC.N^{-1})	ε'	Pr (µC.cm^{-2})	Ref
0,2wt% MWCNT/PVDF (étiré)	d_{33} = 23	-	≈ 7,5	189
0,2wt%MWCNT/PVDF (non-étiré)	d_{33} = 6	-	-	
0,01wt% SWCNT/P(VDF-co-TrFE)	d_{31} = 25	-	-	188
0,12vol% MWCNT/PVDF	-	ε=3800-2200	-	190
0,2wt% MWCNT/P(VDF-co-TrFE)	(d_{33}=50pm.V^{-1})	-	6,77	195
2,05vol%MWCNT/P(VDF-co-TrFE)	-	ε' = 340		192
2,98vol% MWCNT-COOH/P(VDF-co-TrFE)	-	ε' = 592		
0,2wt% MWCNT/P(VDF-co-TrFE)	d_{33} = 42	-	-	3
1wt% MWCNT-COOH/ P(VDF-co-TrFE)	d_{33} = 24,3	-	-	196
1wt% MWCNT-COOH/ P(VDF-co-TrFE)	d_{33} = 24,3	-	-	196
3vol% SWCNT-OH/PVDF	-	ε' = 124 (1 Hz)	-	200
0,5wt% MWCNT-OH/PVDF	-	-	≈ 1,2	197
0,5wt% MWCNT-COOH/PVDF	-	-	≈ 5,7	
5,5vol%PACNT*/PVDF	-	ε' ≈ 180 (1 Hz)	-	201
6,2vol%SACNT*/PVDF	-	ε' ≈ 100 (1 Hz)	-	
0,1wt% ef-MWCNT*/PVDF	d_{33} ≈ 10	-	-	198

* PACNT : Pyrene-acid CNT (non-covalent); SACNT : Stearic-acid (covalent); ef-MCNT : epoxy-functionalized

III.2.3. Composites nanotubes de carbone/matrice polymère pour la thermoélectricité

Les nanotubes de carbone ont aussi été utilisés dans le but d'améliorer les propriétés de composites à matrice polymère en thermoélectricité. Ils sont particulièrement intéressants en thermoélectricité grâce à leurs paramètres géométriques (facteur de forme et surface spécifique élevés) ainsi que leur conductivité électrique très élevée. Diverses matrices polymères ont été étudiées, allant des polymères conducteurs aux polymères thermoplastiques isolants. Le Tableau 13 présente les principaux résultats obtenus, à l'exception de ceux relatifs aux matrices fluorées, qui seront détaillés par la suite.

Les polymères conjugués possèdent des liaisons π qui peuvent interagir avec la surface des nanotubes afin de créer des liaisons π-π non-covalentes. Ces interactions améliorent l'ordre structural moléculaire ce qui contribue à l'augmentation des propriétés de transport électrique du composite[74]. Cependant, ces interactions peuvent aussi entrainer une rigidification des composites, limitant ainsi leurs potentielles applications. Toutefois, la majorité des études avec des matrices polymères conducteurs se limitent à l'obtention du facteur de puissance, parfois en raison de conductivités thermiques élevées.

Les polymères isolants ont suscité un intérêt croissant dans les composites thermoélectriques organiques, en raison de leur flexibilité, de leur faible conductivité thermique et leur potentielle nature biosourcée. Yu *et al.*[202] ont été les premiers, en 2008, à démontrer les propriétés thermoélectriques d'un composite à matrice polymère isolant chargé en nanotubes de carbone. La conductivité électrique a été largement augmentée grâce à la formation d'un réseau électrique percolant de nanotubes de carbone, simultanément à un maintien du coefficient Seebeck. La conductivité thermique est restée faible, grâce à la création d'interfaces, résultant en une figure de mérite de 0,006 à température ambiante pour 20 wt% de SWCNT. Cette première étude a montré que les propriétés thermoélectriques des composites étaient largement pilotées par l'augmentation de conductivité électrique, elle-même fortement dépendante de la fraction volumique de nanotubes de carbone[202,203]. Elle est de plus corrélée au facteur de forme des nanotubes de carbone, qui peut entraîner une variation d'un ordre de grandeur sur les conductivités électriques finales des composites[204]. Cependant, dans ces composites, l'augmentation de la conductivité électrique entraîne une diminution du coefficient Seebeck[203]. Il est donc important de trouver le meilleur compromis afin de maximiser la figure de mérite, ce qui implique par exemple d'optimiser la fraction volumique de nanotubes. De plus, la dispersion des nanotubes au sein de la matrice est un enjeu clé pour les performances thermoélectriques. En effet, ils peuvent facilement former des agrégats à cause des interactions de type van der Waals inter-tubes, d'autant plus facilement à des fractions de charges élevées. Afin

d'améliorer leur dispersion, une revue d'études met en évidence l'utilisation d'ultra-sons dans le protocole d'élaboration[205]. Cependant, cette technique peut endommager la surface des nanotubes, voire les sectionner. La fonctionnalisation des nanotubes constitue une alternative efficace et permet également d'améliorer l'affinité avec la matrice polymère. Cette méthode semble diminuer la conductivité thermique des composites grâce à une meilleure dispersion des charges, ce qui induit un plus grand nombre d'interfaces[206]. De plus, l'ajout de fonctions à la surface des nanotubes limitent les interactions de van der Waals inter-tubes, augmentant ainsi la résistance thermique entre nanotubes de carbone[162]. L'utilisation de nanotubes fonctionnalisés -COOH et/ou -OH limite l'augmentation de conductivité thermique observée dans un composite[207]. Cependant, la fonctionnalisation covalente entraîne aussi la diminution de la conductivité électrique due à la rupture de la liaison π en surface des nanotubes[208,209]. Les défauts induits jouent le rôle de site de diffusion des porteurs de charges. En revanche, cette méthode permet aussi d'améliorer les coefficients Seebeck des composites[210,211,212].

Dans ces deux types de matrice, l'utilisation de nanotubes monofeuillets semble induire les meilleures performances thermoélectriques, grâce à une conductivité électrique et un coefficient Seebeck plus élevés que pour les multifeuillets. En raison des propriétés intrinsèques de la matrice, les composites à matrice polymères conducteurs observent de meilleures propriétés thermoélectriques. Cependant, les fractions de charges utilisées peuvent être très élevés ce qui limite d'autant plus la flexibilité du composite.

Tableau 13. Propriétés thermoélectriques des composites nanotubes de carbone/matrice polymère non-fluoré.

Composite	σ ($S.cm^{-1}$)	S ($\mu V.K^{-1}$)	K ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	PF ($\mu W\ m^{-1}.K^{-1}$)	ZT (T=300K)	Ref.
60% SWCNT/PEDOT:PSS	600	45	0,26	105	0,12	213
60% SWCNT/PEDOT:PSS	1701	55,6	≈ 0,5 (estimée)	526	≈ 0,4	214
20%MWCNT/PEDOT:PSS	185	22,8	-	7,37	-	215
30% MWCNT/PANI	1,5	24	0,3	0,08	$7,6.10^{-5}$	216
73% SWCNT/PANI	2500	42,7	-	407	-	217
90% SWCNT/PANI	1895	33	-	207,3	-	218
42% SWCNT/P3HT	1000	29	-	95	-	219
2% MWCNT/PP*	1,6	9,5	0,28	$1\ ,0.10^{-4}$	$1,7.10^{-7}$	203
2% SWCNT/PP	12	47	0,27	$2,7.10^{-2}$	$3,0.10^{-5}$	
2% MWCNT/PA66*	5,0	6,3	0,28	$2,0.10^{-4}$	$2,2.10^{-7}$	
2% SWCNT/PA66	28,2	-29,5	0,27	$2,5.10^{-2}$	$2,7.10^{-5}$	
2% MWCNT/PC*	8,5	8,5	0,28	$6,0.10^{-4}$	$6,8.10^{-7}$	
2% SWCNT/PP	1,0	34,8	0,26	$1,2.10^{-3}$	$1,4.10^{-6}$	
20% MWCNT/PVAc*	4800	40	0,34	$7,7.10^{1}$	6.10^{-3}	202
3% SWCNT/PMMA-PA6	75	-42	0,48	$1,3.10^{-1}$	2.10^{-4}	220
MWCNT/PMMA*	0,5	40	-	1.10^{4}	-	221
75% SWCNT/PS*	$1,1.10^{5}$	57	≈ 0,3	$4,1.10^{2}$	$\approx 4,1.10^{-1}$	222
2,5% MWCNT/PC*	6,9	7,5	0,28	3.10^{-4}	3.10^{-7}	210
2,5% MWCNT-OH/PC	7,3	8,4	0,33	6.10^{-4}	6.10^{-7}	
2,5% MWCNT-COOH/PC	0,02	11,3	0,28	2.10^{-6}	2.10^{-9}	
10% MWCNT/PDMS*	8,0	10,4	0,41	9.10^{-4}	$7,7.10^{-7}$	223

*GrOH = Oxyde de Graphène ; F_4TCNQ = Tétrafluoro-tétracyanoquinodiméthane ; PP = Polypropylène ; PA66 = Polyamide 6-6 ; PC = Polycarbonate ; PVAc = Polyvinyle acétate ; PS = Polystyèrne ; PDMS = Polydiméthylsiloxane ; PMMA = Poly(méthacrylate de méthyle)

III.2.3.1. Composites à matrice polymère fluoré en thermoélectricité

Parmi les polymères isolants utilisés en tant que matrice, les polymères fluorés ont fait l'objet d'études pour des applications thermoélectriques. Il faut noter que, récemment, les polymères conducteurs fluorés l'ont aussi été mais on s'intéressera ici uniquement aux polymères fluorés isolants électriques[224].

Comme observé précédemment, l'augmentation des performances thermoélectriques des composites étudiés est directement liée à la fraction de charges conductrices[4,225]. Dans l'ensemble, les conductivités électriques sont largement augmentées, les coefficients Seebeck restent faibles mais les conductivités thermiques sont aussi très basses (voir Tableau 14). La morphologie et la microstructure des matériaux impactent aussi ces propriétés thermoélectriques. Par exemple, l'utilisation d'une

matrice poreuse améliore les figures de mérite obtenues[225,226]. Les porosités entraînent une augmentation de la diffusion de phonons, ce qui diminue les valeurs de conductivité thermique, et créent un effet de "filtre-énergétique" qui augmente le coefficient Seebeck. Cependant, la conductivité électrique peut être négativement impactée. Par ailleurs, l'utilisation de nanotubes de carbone, qui jouent le rôle de sites de nucléation, impacte aussi la structure cristalline des polymères fluorés. Dans le PVDF, ils induisent l'augmentation de proportions des phases cristallines piézoélectriques β et γ qui est corrélée à une amélioration des coefficients Seebeck[4]. Cette étude met aussi en évidence l'anisotropie de la conductivité électrique dans ces composites qui entraîne des figures de mérites dix à cent fois plus importantes en surface que dans le volume. Néanmoins, cette particularité n'est pas propre uniquement aux composites à matrice fluorée[227].

Le Tableau 14 regroupe l'ensemble des études, à notre connaissance peu nombreuses, menées sur les propriétés thermoélectriques de composites nanotubes de carbone/matrice fluorée. Aucune étude ne semble publiée sur les propriétés thermoélectriques de composites à matrice P(VDF-co-TrFE). Les valeurs de figure de mérite pour des matrices fluorées obtenues sont faibles, loin de la valeur visée de ZT = 1 d'un matériau thermoélectrique considéré comme performant. Les conductivités électriques ainsi que les coefficients Seebeck restent peu élevés.

Tableau 14. Propriétés thermoélectriques des composites nanotubes de carbone/matrice polymère fluorée.

Composite	**σ ($S.m^{-1}$)**	**S ($\mu V.K^{-1}$)**	**κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)**	**PF ($\mu W\ m^{-1}.K^{-1}$)**	**ZT (T=300K)**	**Ref.**
50% SWCNT/PVDF	$1,95.10^5$	40	-	378	-	228
2% SWCNT/PVDF	139	24	0,27	0,08	$9,0.10^{-5}$	203
50% MWCNT/PVDF	$1,2.10^2$ (cross-plane)	20	0,87	0,046	$1,6.10^{-5}$	4
	$1,9.10^3$ (in-plane)	20	0,87	0,76	$2,6.10^{-4}$	
15% MWCNT/PVDF (poreux)	16	325	0,15	1,7	$3,3.10^{-3}$	225
7% MWCNT/PVDF (poreux)	5	300	0,11	0,5	$1,5.10^{-3}$	
8% MWCNT/PVDF	0,01	12	0,57	$1,5.10^{-6}$	$7,5.10^{-10}$	226

Objectifs de cette étude

Un unique matériau ne peut pas présenter simultanément des propriétés piézoélectriques et thermoélectriques. Ces deux phénomènes se produisent, respectivement, dans des matériaux électriquement isolants et conducteurs. Ces dernières années, des dispositifs hybrides combinant un matériau piézoélectrique à un second matériau thermoélectrique ont été conçus et étudiés dans le but de coupler ces deux effets, afin de maximiser l'énergie récupérée et sa conversion en électricité[229–232].

Ces dispositifs montrent un effet de synergie, dans lequel l'association du module thermoélectrique à un module piézoélectrique[232], et inversement[231,233], permet de générer une puissance de sortie supérieure à celle obtenue par chaque module utilisé isolément. Par exemple, un cantilever piézoélectrique peut à la fois générer de l'électricité par effet piézoélectrique et refroidir la zone froide du module thermoélectrique. Ce refroidissement améliore le rendement du module thermoélectrique et contribue à un meilleur rendement général. Cependant, la majorité de ces travaux portent sur des matériaux inorganiques tels que des céramiques thermoélectriques ou piézoélectriques.

Certaines études sont menées sur des systèmes flexibles à base de polymères associant un matériau piézoélectrique, classiquement à base de PVDF ou de ses copolymères dérivés, à un matériau thermoélectrique[137,234–236]. Toutefois, les charges thermoélectriques restent dans ces cas inorganiques. À notre connaissance, une seule étude rapporte un système entièrement organique, combinant un module piézoélectrique à base de PVDF et un module thermoélectrique à base de nanotubes de carbone dopés et PVDF[237].

Ces travaux de thèse visent à développer des matériaux composites constitué d'une matrice polymère piézoélectrique, le P(VDF-co-TrFE), incorporant des charges conductrices telles que les nanotubes de carbone. En ajustant uniquement la fraction de charges, il est possible d'obtenir un matériau présentant soit des propriétés piézoélectriques, soit thermoélectriques. Comme le montre l'étude bibliographique, les charges peuvent renforcer la réponse piézoélectrique de la matrice ou conférer des propriétés thermoélectriques aux composites. L'utilisation d'un matériau unique NTC/P(VDF-co-TrFE), dont le protocole d'élaboration reste identique quelle que soit la teneur, permet de simplifier la mise en œuvre expérimentale du dispositif de récupération d'énergie.

Dans le cadre de cette thèse, l'élaboration des matériaux composites sera optimisée et l'influence de la fraction ainsi que l'impact du de la nature des charges sur les propriétés piézoélectriques, diélectriques, thermoélectriques, mécaniques, thermiques et sur la structure de la matrice seront investigués.

CHAPITRE 2.
MATÉRIAUX & MÉTHODES

I. Matériaux

• **La matrice copolymère :** Le copolymère utilisé en tant que matrice dans cette étude est le Poly(fluorure de vinylidène-co-tétrafluoroéthylène), noté P(VDF-co-TrFE) 80/20, fourni par Piezotech-Arkema. Le rapport 80/20 signifie un rapport molaire de 80% de motifs VDF et 20% de motifs TrFE, répartis statistiquement.

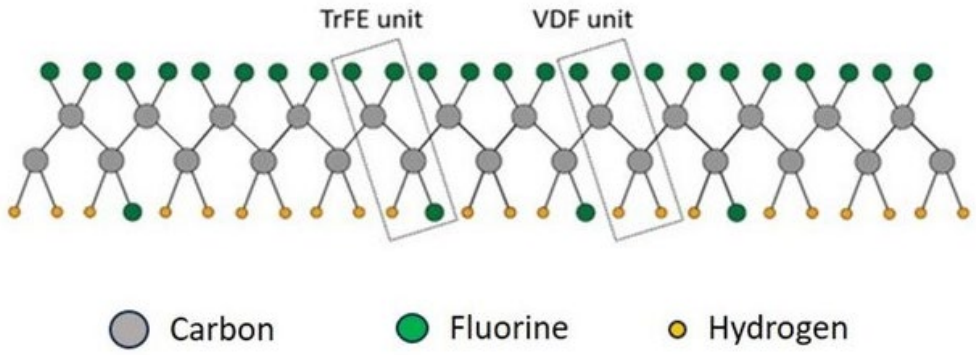


Figure 22. Illustration de la conformation moléculaire des chaînes du P(VDF-co-TrFE)

• **Les nanotubes de carbone :** Les nanotubes de carbone ont été en grande majorité utilisés comme charges conductrices dans cette étude. Les nanotubes de carbone multifeuillets et monofeuillets seront notés MCNT et SCNT respectivement. L'indice fait référence au fabricant : i pour IoLiTec® et n pour Nanocyl. Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 15. Tous les nanotubes de carbone non-fonctionnalisés ont été utilisés sans étape de purification préalable.

Les nanotubes fonctionnalisés par voie covalente sont commercialement disponibles chez le fabricant IoLiTec. Ils sont notés MCNTi-X où X représente les groupements fonctionnels acides carboxylique (X = COOH), hydroxyle (X = OH) ou amide (X = NH_2).

Pour les fonctionnalisations par voie non-covalentes réalisées au sein du laboratoire (voir chapitre 5), les nanotubes utilisés comme référence sont les nanotubes multifeuillets de IoLiTec®. Ils permettent de faire une comparaison directe avec les nanotubes multifeuillets fonctionnalisés de manière covalente. La fonctionnalisation non covalente est réalisée avec des agents de fonctionnalisation appelés pyrène (Pyr), pyrène-brome (PyrBr) et pyrène-poly(méthacrylate de méthyle) (PyrPMMA). Par analogie aux nanotubes fonctionnalisés par voie covalente, ils seront notés MCNTi-X avec X = Pyr, PyrBr ou PyrPMMA. Ils sont décrits dans le chapitre 5.

• **Les nanofils d'Argent :** Des nanofils d'Argent (AgNF) ont aussi été utilisés comme charges conductrices dans le cadre de mesures de propriétés thermoélectriques. Ils ont été synthétisés par Antoine Lonjon, enseignant-chercheur au sein du laboratoire CIRIMAT de l'Université de Toulouse.

Tableau 15. Charges conductrices utilisées et leurs principales caractéristiques.

Charges conductrices	Fabricant	Diamètre extérieur (nm)	Longueur moyenne (µm)	Pureté (%)
MCNTi	IoLiTec	8-15	50	>95
MCNTn (Nanocyl 7000)	Nanocyl®	9,5	1,5	>90
MCNTi-COOH	IoLiTec	8-15	10-50	>95
MCNTi-OH	IoLiTec	8-15	10-50	>95
MCNTi-NH_2	IoLiTec	8-15	50	>95
SCNTi	IoLiTec	1-2	5-20	>90
MCNTi-Pyr	IoLiTec/laboratoire	-	-	-
MCNTi-PyrBr	IoLiTec/laboratoire	-	-	-
MCNTi-PyrPMMA	IoLiTec/laboratoire	-	-	-
AgNF	M. Lonjon/CIRIMAT	200	50	-

- **Les solvants :** Le solvant utilisé pour la dissolution de la poudre de copolymère, pour la dispersion des nanotubes de carbone ainsi que pour l'élaboration des échantillons est le N,N-Diméthylformamide (DMF) de Carlo Erba Reagents (température d'ébullition = 153 °C, pureté = 99,9%, densité = 0,948).

Le Tétrahydrofurane (THF) est utilisé pour les fonctionnalisations par voie non-covalente des nanotubes de carbone. Il provient de Carlo Erba Reagents (pureté = 99,5%, densité = 0,890, température d'ébullition = 66 °C).

L'éthanol est utilisé pour les mesures de densité, commercialisé par Fluka®, a une pureté supérieure à 99,8% et une masse volumique égale à 0,79 $g.cm^{-3}$.

II. Procédé d'élaboration des échantillons composites

Les échantillons composites ont été obtenus par voie solvant. Le protocole d'élaboration mis en place est inspiré de la littérature[192,195,238]. Cependant, afin d'avoir une dispersion homogène des nanotubes de carbone dans la matrice polymère, plusieurs essais dans différentes conditions (dont différents solvants) ont été effectués afin d'optimiser le protocole d'élaboration (voir Tableau A. 1). Le protocole définitif décrit par la Figure 23 est appliqué à l'identique pour la formulation de l'ensemble des échantillons étudiés dans ce manuscrit, excepté celui avec les nanofils d'argent. Pour ce dernier, la poudre de copolymère a été fournie au CIRIMAT, qui a synthétisé les nanofils métalliques puis élaboré les échantillons composites avec un protocole similaire à celui décrit ici.

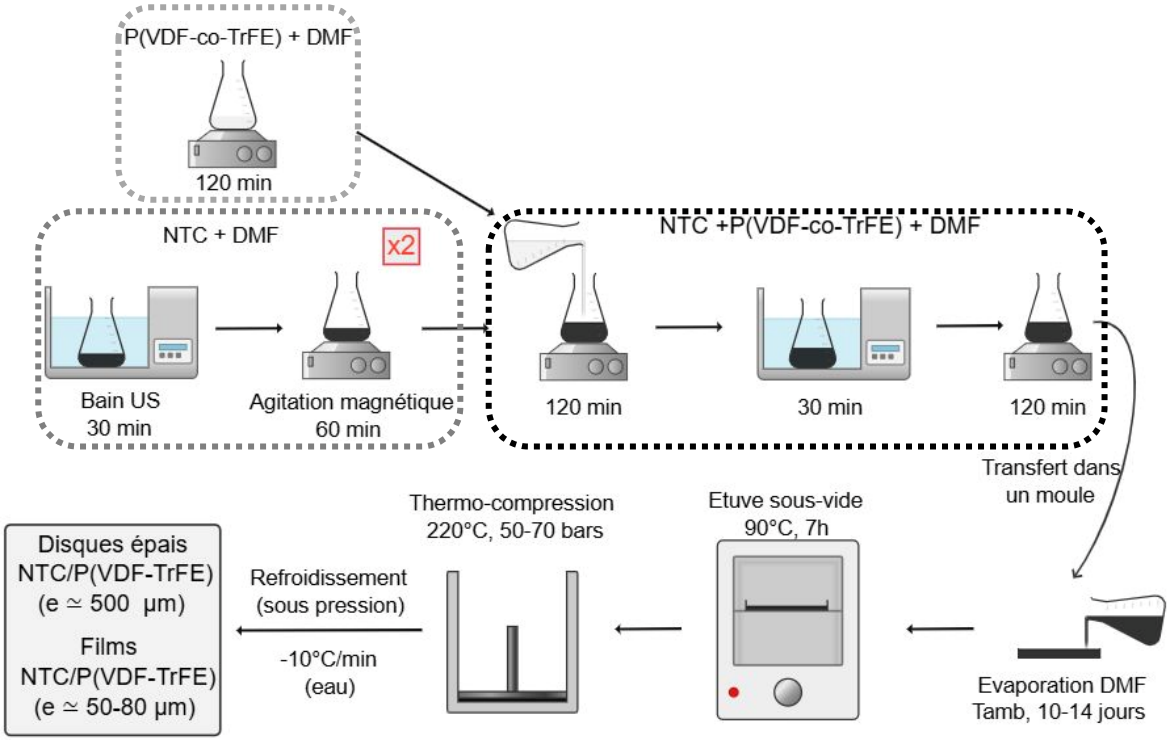


Figure 23. Procédé d'élaboration des échantillons composites par voie solvant.

Dans un premier temps les nanotubes de carbone sont dispersés dans une solution de diméthylformamide par un enchaînement successif de bain à ultrasons suivi d'une agitation magnétique, répété deux fois de suite. Le ratio entre la quantité de NTC et de DMF (NTC : DMF) a été optimisé à 1 : 20. Le copolymère est dissout séparément, dans une solution de DMF, par agitation magnétique. Cette solution est ensuite ajoutée à la solution de NTC/DMF. Pour obtenir une bonne dispersion des nanotubes dans le polymère, l'ensemble est agité mécaniquement puis plongé dans un bain à US. La solution est ensuite versée dans un moule en silicone, et laissée sous hotte pour une durée moyenne de 10 jours afin d'évaporer le solvant. Les échantillons sont finalement placés dans

une étuve sous-vide à une température de 90°C, pour une durée de 7 heures, afin d'éliminer les traces résiduelles de DMF.

Les échantillons composites sont mis en forme lors d'une étape de compression à chaud (220°C), suivie d'un refroidissement lent des plaques du moule à l'eau (-10°C/min) en maintenant la pression. Selon les techniques de caractérisation, deux moules sont utilisés : un moule circulaire (⌀ = 13 mm, e = 500 µm) permettant d'obtenir des échantillons dits "disques épais" ou un moule carré (de surface 10 cm^2, e = 50-80 µm) permettant d'obtenir des films. Les premiers sont utilisés pour l'étude de la structure et des propriétés thermoélectriques tandis que les seconds pour les caractérisations piézoélectriques et ferroélectriques.

III. Méthodes de caractérisation

III.1. Caractérisations structurale, morphologique et mécanique

III.1.1. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry, en anglais) est une méthode d'analyse utilisée pour déterminer les transitions thermiques des matériaux. Elle mesure la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter simultanément la température d'une référence et de l'échantillon étudié, toutes deux devant rester égales, en fonction de la température. Quand le matériau étudié subit des transitions de phase (fusion, cristallisation, transition vitreuse), le flux de chaleur nécessaire pour conserver la même température que la référence évolue. Cette variation de flux de chaleur permet de détecter les transitions de phases, leur signe et leur nature (exothermique ou endothermique).

Les analyses sont réalisées sur l'appareil Q20 de TA Instruments, sous flux d'Azote (50 mL.min^{-1}). La calibration des températures et des flux de chaleur se fait grâce à un échantillon d'Indium de haute pureté. L'échantillon analysé (≈ 7-15 mg) est placé dans un creuset Aluminium non-hermétique, chauffé de 25 à 180°C puis refroidi jusqu'à température ambiante avec une vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1}.

La Figure 24 montre le thermogramme du copolymère P(VDF-co-TrFE) sous forme de poudre native (PN). Différents pics et leurs températures caractéristiques sont observés et associés à différentes transitions thermiques : transition de Curie (T_{Curie}), fusion (T_m), cristallisation (T_c) et Curie froide ($T_{Curie-f}$). La valeur de chaque température a été relevée au sommet du pic caractéristique.

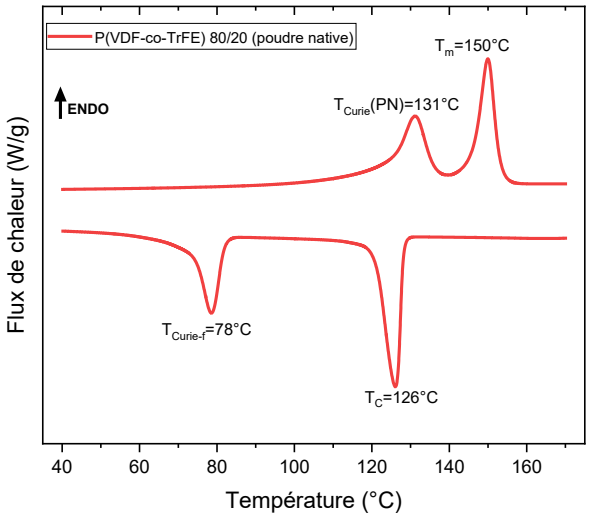


Figure 24. Thermogramme DSC du copolymère P(VDF-co-TrFE) sous sa forme de poudre native (PN).

L'analyse calorimétrique différentielle permet également de mesurer la capacité thermique ou calorifique (C_p) d'un échantillon. Celle-ci est nécessaire dans le calcul de la conductivité thermique (voir ci-après). Elle est mesurée dans cette étude par DSC-modulée (MDSC). Son principe est d'appliquer deux chauffes simultanées à un échantillon, toujours en présence d'une référence : l'une linéaire qui donne des informations sur les phénomènes irréversibles, similaire à une DSC classique ; la seconde sinusoïdale qui permet de détecter les transitions réversibles. Cette dernière permet de déterminer la fraction de flux de chaleur qui répond à un changement de vitesse de chauffe, duquel il est possible de déduire la capacité thermique spécifique de l'échantillon.

Ces mesures de capacité thermique sont réalisées sur l'appareil Q2000 de TA Instruments, sous Azote (50 mL.min^{-1}). La calibration est effectuée grâce à un échantillon de Saphir dont la valeur de capacité thermique à la température de 26,8 °C ($C_{p(Saphir)}$ = 0 ,7788 J.g^{-1}.K^{-1}) est parfaitement connue. Pour chaque composite étudié, deux échantillons minimum, d'environ 10 mg, sont mesurés selon la procédure présentée dans le Tableau 16.

Tableau 16. Procédure expérimentale pour les mesures de capacité thermique par MDSC.

Étape	Action
1	Data Storage OFF
2	Zero Heat Flow at 26,8 °C
3	Equilibrate at 26,8 °C
4	Modulate ± 1.00 °C every 100 seconds
5	Isothermal for 5 mins
6	Data storage ON
7	Isothermal for 10 mins

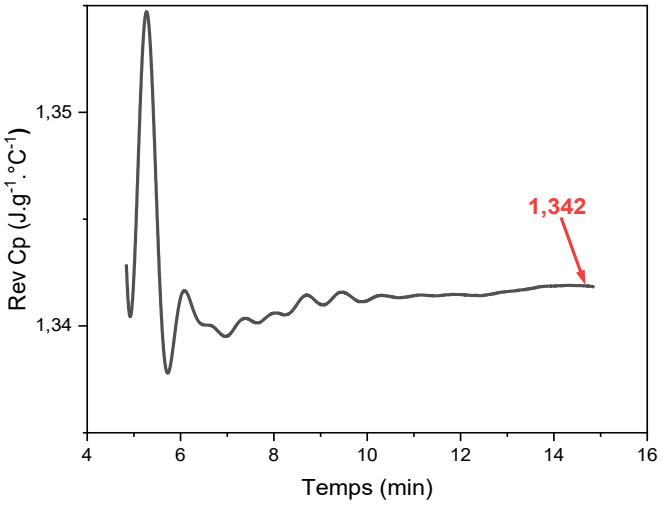


Figure 25. Exemple de détermination de capacité thermique par MDSC sur l'échantillon MCNT/P(VDF-co-TrFE) à 10 wt%.

III.1.2. Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffusion des rayons X aux grands angles (en anglais, wide-angle X-ray scattering WAXS) est une technique d'analyse structurale non-destructrice. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline, ou amorphe, des matériaux et d'en déduire notamment leur taux de cristallinité. Un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé vers l'échantillon puis diffusé par les électrons des atomes présents dans l'échantillon. En fonction de l'arrangement de ces atomes (leur ordre à courte ou longue distance), les rayons diffusés peuvent interférer de manière constructive ou destructive. Ces interférences, dites constructives quand la loi de Bragg est satisfaite (Équation 26), génèrent des pics fins et intenses, appelés pics de diffraction. Dans les polymères semi-cristallins, les phases amorphes produisent des halos, larges et peu intenses, sur le diffractogramme.

$$2d\ sin\theta = n\,\lambda$$ Équation 26

avec d la distance inter-planaire de l'ensemble de plans considéré (h, k, l) (en m), 2θ l'angle de Bragg, n = 1, 2, 3… l'ordre de l'interférence et λ la longueur d'onde utilisée.

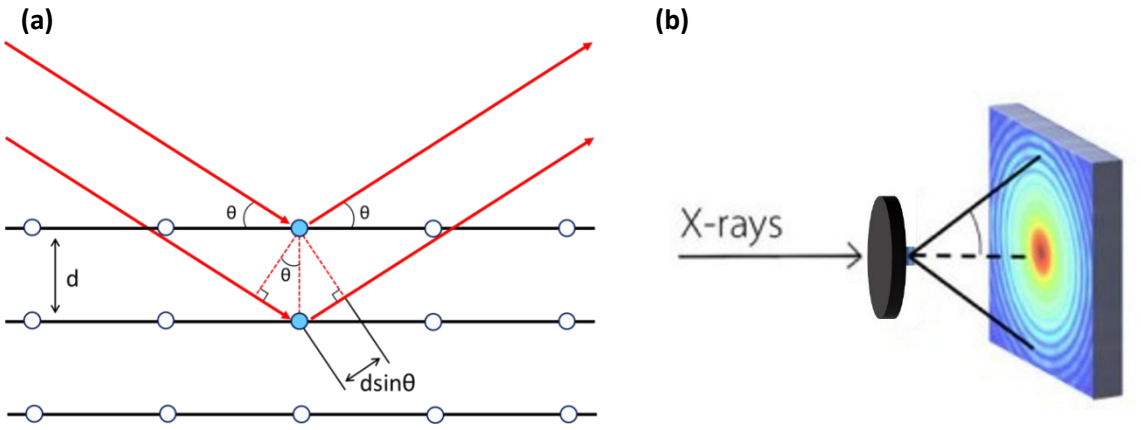


Figure 26. (a) Schéma de principe des interférences constructives de Bragg dans un cristal ; (b) Représentation schématique des mesures WAXS réalisées dans cette étude sur les disques épais (adapté depuis[4]).

Les analyses ont été menées sur un appareil Xeuss 2.0 de Xenocs en mode transmission à température ambiante par Jean-François Tahon, ingénieur d'étude au laboratoire UMET. Le générateur de rayons X utilise une cathode et anti-cathode de Cuivre. Un optique FOX3D permet de sélectionner la raie K(α) du Cu (λ = 0.154 nm) et de la focaliser. La distance détecteur-échantillon est réglée grâce à une poudre de référence, un alliage Argent-Béryllium. Les images 2D WAXS sont collectées sur un détecteur à pixels hybride Pilatus 200k de Dectris. Les corrections usuelles sont effectuées en amont de l'analyse (background, noir). Dans cette étude, le balayage angulaire réalisé est de 2θ = 5° à 60° afin d'obtenir les clichés de diffusion (Figure 27.a).

Afin de déterminer le taux de cristallinité et la proportion des différentes phases des échantillons (amorphes, cristallines, nanotubes de carbone), des déconvolutions du profil d'intensité moyen I = f(2θ), obtenus après l'intégration des clichés de diffusion, sont effectuées via le logiciel Peakfit, avec des fonctions gaussiennes et lorentziennes. La Figure 27.b montre un exemple de diffractogramme déconvolué pour un échantillon MCNTn/P(VDF-co-TrFE) à 10 wt%.

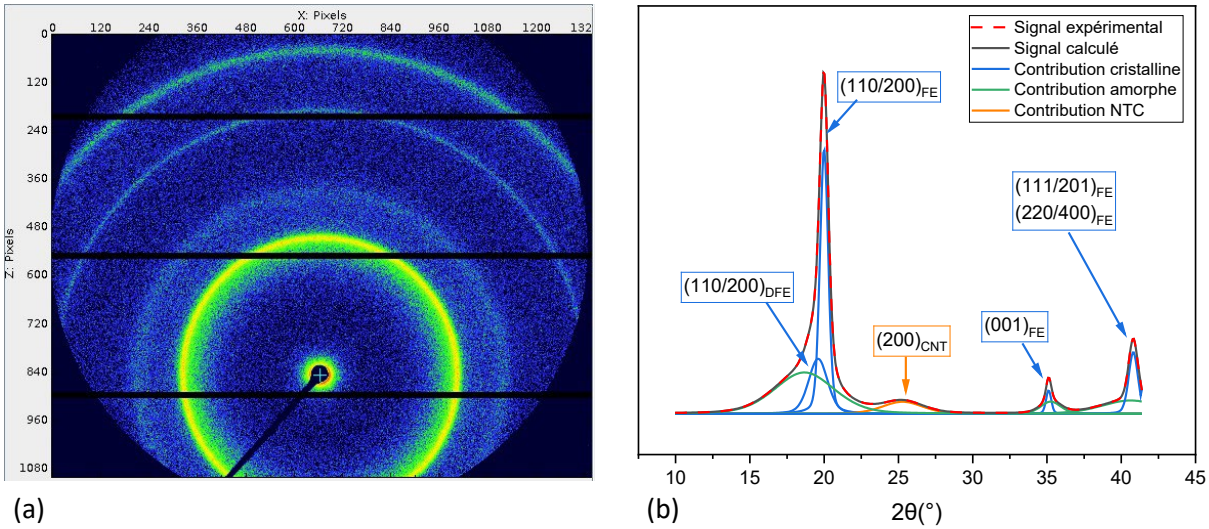


Figure 27. (a) Cliché de diffraction d'un échantillon à 10wt% MCNTn/P(VDF-co-TrFE), (b) diffractogramme intégré et exemples de déconvolution.

III.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui étudie la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Ces analyses sont menées sur le TA Instruments Q50 Analyzer sous atmosphère N_2 ou O_2 (50 mL.min^{-1}), de 25 °C à 900 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1}. Le premier objectif est de déterminer la fraction réelle de nanotubes de carbone présente dans chaque composite. Cette technique est également utilisée afin de contrôler la fonctionnalisation non-covalente des nanotubes de carbone.

III.1.4. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UltraViolet-Visible permet d'obtenir des informations sur une solution telles que la nature des espèces présentes en solution (analyses qualitatives) ou leur concentration (analyses quantitatives). Pour cela, le spectromètre (ici le UV-Vis 8453 de chez Agilent) envoie un rayonnement lumineux (de longueurs d'onde allant de l'UV au proche IR) vers une solution contenue dans une cuve de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Il mesure ensuite le signal lumineux transmis. Dans cette étude, cette technique sera utilisée de manière qualitative afin d'observer ou non la présence de l'agent de fonctionnalisation dans un filtrat (chapitre 5).

III.1.5. Observations par microscopie

- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La dispersion des charges conductrices au sein de la matrice polymère est étudiée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Un faisceau électronique accéléré sous-vide balaye la surface de l'échantillon. Cette interaction électron-matière génère plusieurs émissions dont des électrons de type secondaires qui donnent une information topographique de la structure de l'échantillon.

Les observations ont été réalisées intégralement par Alexandre Fadel (Ingénieur de recherche à l'Institut Chevreul) sur un microscope électronique à émission de champ (FE-SEM) JEOL 7800F. La tension d'accélération du faisceau électronique est sélectionnée à 5 kV. En amont, les échantillons sont cryo-fracturés après immersion dans l'azote liquide pour obtenir une section parfaite et analysable.

- Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet, aux moyens d'un faisceau d'électrons transmis au travers d'un échantillon très fin, d'étudier la matière à des échelles nanométriques. Il est possible d'obtenir des informations sur l'échantillon en fonction de son épaisseur, sa densité, la nature chimique des éléments qui le constituent ou de sa cristallinité. Dans cette étude, les analyses sont réalisées dans le but de contrôler la fonctionnalisation non-covalente des nanotubes de carbone.

Les images ont été obtenues par Ahmed Addad sur un MET FEI Tecnai G2-20 twin monté d'un filament LaB6, qui permet d'accéder à des tensions d'accélération de 200 kV et une caméra CCD, en mode Image « Bright-Field ».

III.1.6. Essais mécaniques

- Traction uniaxale

Les essais de traction uniaxiale permettent d'évaluer la résistance à la traction d'un matériau. Les courbes contrainte - déformation donnent accès aux propriétés mécaniques du matériau : module d'Young (E), contrainte et allongement à la rupture. Ces essais sont effectués, à température ambiante, sur la machine de traction Instron 4466. Les échantillons analysés sont préalablement thermo-compressés, à la fin d'un cycle d'élaboration classique, sous la forme d'éprouvettes normalisées d'épaisseur 500 µm et de surface transverse 14x4 mm². La vitesse de déformation initiale est fixée à $\dot{\varepsilon} = 10^{-3}\ s^{-1}$.

- Flexion 3-points

Dans le but de simuler une sollicitation des matériaux en conditions “réelles”, des essais de flexion 3-points, cycliques, sont réalisés sur l’appareil d’analyse mécanique dynamique (DMA) RSA3 de TA Instruments. La fréquence de sollicitation est de 10 Hz avec une déformation de 5%, le nombre de cycles variant de 1 à 10000. Les échantillons analysés sont des échantillons “disques épais”, de diamètre 13 mm et d’épaisseur 500 µm.

III.2. Spectroscopie diélectrique dynamique

La spectroscopie diélectrique dynamique est une technique d’analyse en fréquence utilisée pour caractériser le comportement diélectrique des matériaux. Dans cette étude, elle est réalisée sur les échantillons dits “disques épais”. Elle permet à la fois de mesurer la permittivité (constante et pertes diélectriques) puis de calculer la conductivité électrique à fréquence nulle des échantillons. Ces paramètres peuvent être exploités pour l’étude des propriétés piézoélectriques ou thermoélectriques.

Le principe consiste à appliquer une tension sinusoïdale ($U^*(\omega) = U_0 \exp(i\omega t)$) à un échantillon placé entre deux électrodes métalliques. Sa réponse, via l’amplitude du déphasage en courant ($I^*(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \delta)$), est ensuite observée. Elle permet d’obtenir l’impédance complexe $Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega)$. La permittivité diélectrique complexe $\varepsilon^*(\omega)$ est déduite de l’impédance complexe via l’Équation 27 :

$$\varepsilon^*(w) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \qquad \text{Équation 27}$$

avec ω la fréquence angulaire (Hz), $Z^*(\omega)$ l’impédance complexe et C_0 la capacité de la cellule de mesure à vide (F).

ε' est la permittivité réelle, aussi appelée constante diélectrique, qui traduit la capacité d’un matériau à se polariser lors de l’application d’un champ électrique alternatif. La partie imaginaire ε’’ est appelée pertes diélectriques car elle représente l’énergie dissipée dans le matériau diélectrique, principalement par des phénomènes d’orientation de dipôles et de conduction. De plus, ε’’ permet de déterminer la conductivité électrique des échantillons puisqu’elle est reliée directement à la partie réelle σ’(ω) de la conductivité électrique complexe σ*(ω) (Équation 28).

$$\sigma'(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r''(\omega) \qquad \text{Équation 28}$$

avec ε_0 la permittivité du vide et $\varepsilon_r''(\omega)$ la partie imaginaire de la permittivité relative complexe.

La dépendance en fréquence de σ’ suit une réponse diélectrique universelle proposée par A.K.Jonscher [239]. σ’(ω) peut alors être représentée par une loi-puissance (Équation 29) :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^s = \sigma_{DC}\left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^s\right) \qquad \text{Équation 29}$$

avec σ_{DC} la conductivité indépendante de la fréquence (à $\omega \rightarrow 0$) (en $S.m^{-1}$), également appelée conductivité à courant continu, σ_{AC} la conductivité en fréquence, A une constante dépendante de la température, s un exposant dépendant de la fréquence et de la température (pouvant prendre des valeurs de 0 à 1) et ω_0 la fréquence angulaire critique.

Cette loi-puissance permet de déduire, comme le montre la Figure 28, à partir des courbes σ' = f(ω), les valeurs de conductivités indépendantes de la fréquence. Elles seront retenues comme valeur de conductivité électrique σ_{DC} des échantillons dans cette étude.

La Figure 28 présente une courbe σ' = f(ω) caractéristique de la réponse d'un échantillon semi-conducteur étudié en spectroscopie diélectrique dynamique. Pour les hautes fréquences (zone 3), la conductivité diminue lorsque la fréquence diminue jusqu'à, à partir de la fréquence angulaire critique ω_0, atteindre un plateau (zone 2) où σ' devient indépendant de la fréquence. Cette valeur permet de déterminer σ_{DC}. À basse fréquence (zone 1), une nouvelle diminution de la conductivité est observée en raison des phénomènes de polarisation d'électrode.

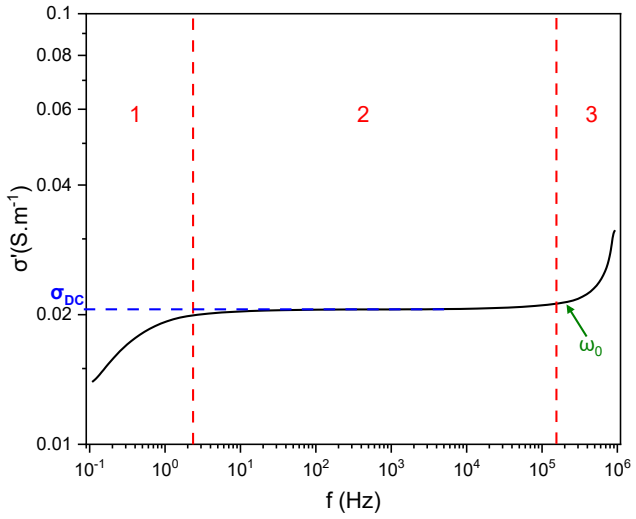


Figure 28. Évolution de la partie réelle de la conductivité électrique complexe caractéristique d'un échantillon semi-conducteur.

Dans cette étude, le spectromètre diélectrique utilisé est le ModuLab Materials Test System de la marque Ametek/Solartron Metrology (anciennement Solartron Analytical) équipé d'un porteur d'échantillon 12962A qui permet de travailler uniquement à température ambiante. Ce dernier a un micromètre intégré permettant de mesurer l'épaisseur de l'échantillon, placé entre 2 électrodes d'Or de diamètre 10 mm. La gamme de fréquence utilisée dans cette étude est de 0,1 Hz à 1 MHz et l'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée est de 1V.

III.3. Mesures des propriétés électroactives

Les mesures des propriétés électroactives des échantillons sont effectuées par spectroscopie diélectrique dynamique, par analyseur ferroélectrique et par piézomètre qui permettent de mesurer, respectivement, les grandeurs diélectriques (ε', ε''), ferroélectriques et le coefficient piézoélectrique. Les mesures de constantes et pertes diélectriques sont détaillées dans la partie précédente sur la spectroscopie diélectrique (partie III.B.). Les mesures des cycles d'hystérésis et de coefficients piézoélectriques sont réalisées sur les échantillons "films minces" (50-100 µm) (voir partie I). À minima trois échantillons de chaque composite sont mesurés pour la reproductibilité.

III.3.1. Analyseur ferroélectrique

Les grandeurs ferroélectriques ont été mesurées aux moyens d'un analyseur ferroélectrique Radiant Technologies Precision LCII couplé à un générateur haute tension supplémentaire Precision 10 kV HVI-SC. Les courbes d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique P(E) sont obtenues après intégration des signaux mesurés sur un circuit électrique type "Virtual Ground"[240]. Celui-ci permet de limiter les capacités parasites, ce qui le différencie du circuit Sawyer-Tower historiquement utilisé. Les échantillons, d'épaisseurs comprises entre 50 et 100 µm sont placés entre deux électrodes plaquées d'Or, de surface active 0,2 cm². Dans cette étude, les champs électriques utilisés varient de 50 à 1000 kV.cm^{-1}, avec des périodes d'hystérésis fixes de 1000 ms. La Figure 29 montre un cycle d'hystérésis et les grandeurs ferroélectriques caractéristiques décrites dans le premier chapitre : la polarisation rémanente P_r, la polarisation de saturation P_s et le champ coercitif E_c.

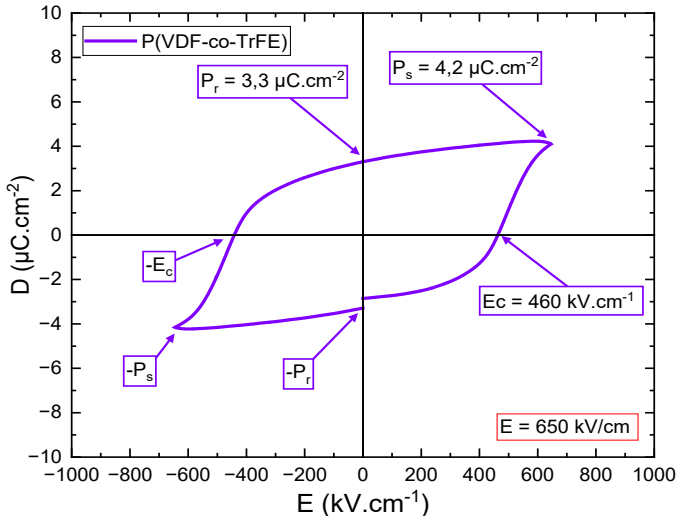


Figure 29. Cycle d'hystérésis et grandeurs ferroélectriques caractéristiques du copolymère P(VDF-co-TrFE).

III.3.2. Piézomètre et polariseur

Le coefficient piézoélectrique d_{33} peut être mesuré expérimentalement aux moyens d'un piézomètre commercial, basé sur une méthode de mesure directe dite méthode de Berlincourt. L'échantillon, préalablement polarisé, est placé entre deux pièces métalliques et maintenu à une pression constante, appelée "précharge". Une contrainte lui est appliquée à basses fréquences (10^1 à 10^3 Hz). Le courant produit par l'effet piézoélectrique charge un condensateur placé en parallèle de l'échantillon. La mesure de la tension aux bornes du condensateur permet de calculer la charge totale induite. L'amplitude de la force appliquée est déterminée grâce à la réponse d'un élément piézoélectrique placé en série de l'échantillon. Le coefficient piézoélectrique peut donc être déterminé expérimentalement à partir de l'équation suivante[241] :

$$d_{33} = \left[\frac{\delta D_3}{\delta T_3}\right]_E = \left(\frac{Q}{A}\right) \times \left(\frac{A}{F}\right) = \frac{Q}{F} \qquad \text{Équation 30}$$

avec D le déplacement électrique ($C.m^{-2}$), T la contrainte appliquée ($N.m^{-2}$), Q la charge induite (C), A l'aire sur laquelle la force est appliquée (m^2) et F la force appliquée réelle (N).

Le système expérimental utilisé est le d_{33} PiezoMeter System de chez Piezotest. La fréquence choisie est de 110 Hz. Les polarisations préalables ont été réalisées grâce à un montage expérimental d'électrodes développé au laboratoire UMET, alimentées par un générateur haute tension PHYWE (± 10 kV, 2 mA). Ce dispositif permet de réaliser différents protocoles de polarisation selon les besoins expérimentaux. Le champ électrique appliqué ainsi que la durée de polarisation sont modulables. De plus, il offre la possibilité de polariser en température, grâce au régulateur de température, ce qui peut être particulièrement intéressant pour les polymères ferroélectriques[242].

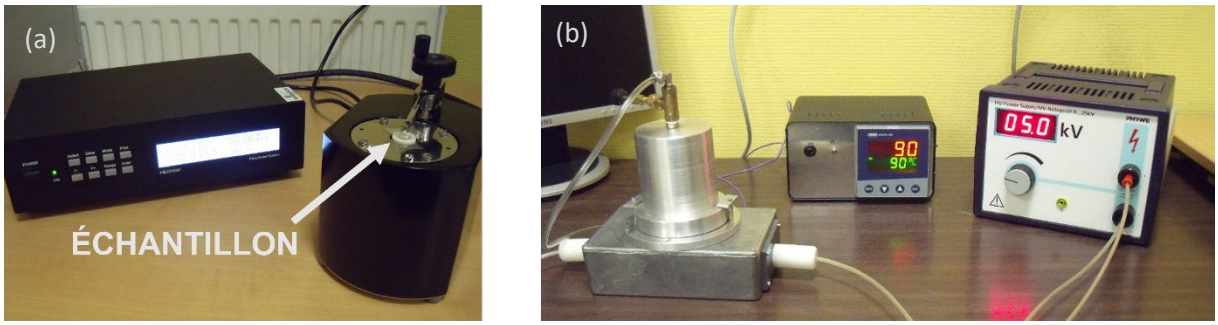


Figure 30. Présentation du système expérimental : a) le piézomètre et son porte échantillon ; b) le polariseur (à gauche), le régulateur de température (au centre) et le générateur de tension (à droite).

III.4. Mesures des propriétés thermoélectriques

L'évaluation des performances thermoélectriques requièrent la mesure de la conductivité thermique, du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique afin de pouvoir calculer la figure de mérite ZT. Ces mesures ont été effectuées dans le volume de l'échantillon, "à travers le plan" (ou "through-plane"), sur les échantillons "disques épais" (⌀ = 13 mm, e = 500 µm). Elles l'ont également été "dans le plan" (ou "in-plane"), à la surface d'échantillons épais (mesure 4-pointes colinéaires) ou pour les films "minces" (cf. TFA, partie III.4.4.). À minima trois échantillons de chaque composite sont mesurés pour la reproductibilité. La mesure de conductivité électrique volumique est décrite dans la partie sur la spectroscopie diélectrique dynamique (partie III.2.)

III.4.1. Mesure 4-pointes colinéaires

La méthode de mesure 4-pointes colinéaires permet de déterminer la résistivité électrique surfacique d'un échantillon. Quatre pointes, alignées et espacées d'une même distance, sont mises avec précision en contact avec l'extrême surface de l'échantillon. Un courant I est généré entre les pointes extérieures (1 et 4) et la tension U résultante est mesurée entre les pointes intérieures (2 et 3) (voir Figure 31). L'utilisation de quatre pointes (par rapport au montage deux pointes) permet d'éliminer la contribution des résistances de contact des pointes.

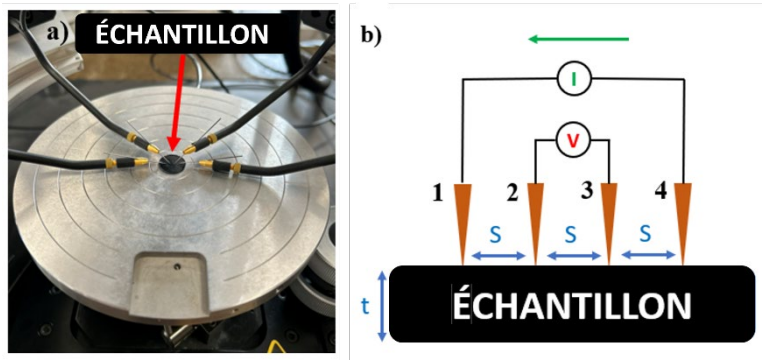


Figure 31. a) Montage expérimental de la mesure 4-pointes colinéaires ; b) Schéma de principe

Le calcul de la résistivité électrique se fait grâce à l'Équation 31 suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{ln2}\frac{U}{I}\,t\,F \qquad \text{Équation 31}$$

avec ρ la résistivité (Ω.m), U la différence de potentiel mesurée entre les pointes 2 et 3 (V), I le courant appliqué entre les pointes 1 et 4 (A), t l'épaisseur de l'échantillon (m) et F un facteur correctif géométrique.

Ce facteur correctif est dépendant du montage expérimental et de la géométrie des échantillons analysés en tenant compte de l'espacement entre chaque pointes (s), de la distance entre

les pointes extérieures et le bord de l'échantillon (d) et de l'épaisseur de l'échantillon (t). Il est le produit de trois facteurs : $F = F_1.F_2.F_3$.

F_1 est relié à l'épaisseur de l'échantillon et l'espacement des pointes par l'Équation 32:

$$F_1 = \frac{ln2}{\ln\left(\left[sinh\left(\frac{t}{s}\right)\right]/\left[sinh\left(\frac{t}{2s}\right)\right]\right)} \qquad \text{Équation 32}$$

L'espacement des pointes est constant (2 mm) mais l'épaisseur des échantillons varie entre 400 µm et 600 µm (jusqu'à 900 µm exceptionnellement pour les échantillons avec 50 wt% de NTC). Le facteur F_1 varie donc de 0,990 à 0,978 (ou 0,962).

Les facteurs F_2 et F_3 dépendent de l'espacement des pointes et de la distance par rapport aux bords de l'échantillon.

$$F_2 = \left(1 + \frac{s}{2d+s} - \frac{s}{2d+2s} - \frac{s}{2d+4s} + \frac{s}{2d+5s}\right)^{-1} \qquad \text{Équation 33}$$

$$F_3 = \frac{\ln 2}{\ln 2 + \ln\left(\left[\left(\frac{d}{s}\right)^2 + 3\right]\Big/\left[\left(\frac{d}{s}\right)^2 - 3\right]\right)} \qquad \text{Équation 34}$$

Le diamètre des échantillons ainsi que le montage expérimental étant constants, ces deux facteurs F_2 et F_3 le sont également. Ils sont respectivement égaux à 1 et 0,82.

La conductivité électrique peut alors se calculer grâce à l'Équation 35 suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \qquad \text{Équation 35}$$

Le montage expérimental est composé d'une station à pointes Cascade Microtech EP6 qui permet de mesurer la résistance (U/I), avec un Keithley 2635 comme source de courant. L'espacement des pointes est précisément de 2 mm. Chaque échantillon est mesuré sur ses deux faces et, sur chacune d'elles, les pointes sont placées à des positions différentes (mais toujours centrées par rapport à l'échantillon). Des plots de laque d'Argent sont préalablement déposés afin d'améliorer le contact électrique entre les pointes et les échantillons pour limiter les incertitudes de mesures.

III.4.2. Détermination de la conductivité thermique

La conductivité thermique κ peut être calculée à partir de la mesure de trois paramètres : diffusivité thermique (α), masse volumique (ρ) et C_p capacité thermique (C_p) par l'Équation 36 [82]:

$$\kappa = \alpha\ \rho\ C_p \qquad \text{Équation 36}$$

- Capacité thermique

La capacité thermique d'un matériau est la quantité de chaleur nécessaire pour élever sa température d'un degré, c'est-à-dire sa capacité à accumuler de l'énergie thermique. La méthode expérimentale pour la mesurer, par DSC-modulée, est décrite dans la partie III.1. de ce chapitre.

- Diffusivité thermique (Laser Flash Analysis)

La diffusivité thermique (α, exprimée ici en $mm^2.s^{-1}$) est mesurée par le Laser Flash Analyzer 467 (LFA) de Netzsch. Dans cette technique, un échantillon plan à faces parallèles est excité thermiquement par une impulsion lumineuse provenant d'une lampe flash Xenon sur sa face inférieure. L'augmentation de température de sa face supérieure est enregistrée en fonction du temps par un détecteur infrarouge. Le principe de fonctionnement est schématisé sur la Figure 32.a. La valeur de diffusivité thermique est obtenue par l'estimation simple de Parker via l'Équation 37 suivante [243] :

$$\alpha = 0{,}1388\ \frac{e^2}{t_{1/2}} \qquad \text{Équation 37}$$

avec e l'épaisseur de l'échantillon analysé et $t_{1/2}$ le temps de "demi-montée" du thermogramme (voir Figure 32.b).

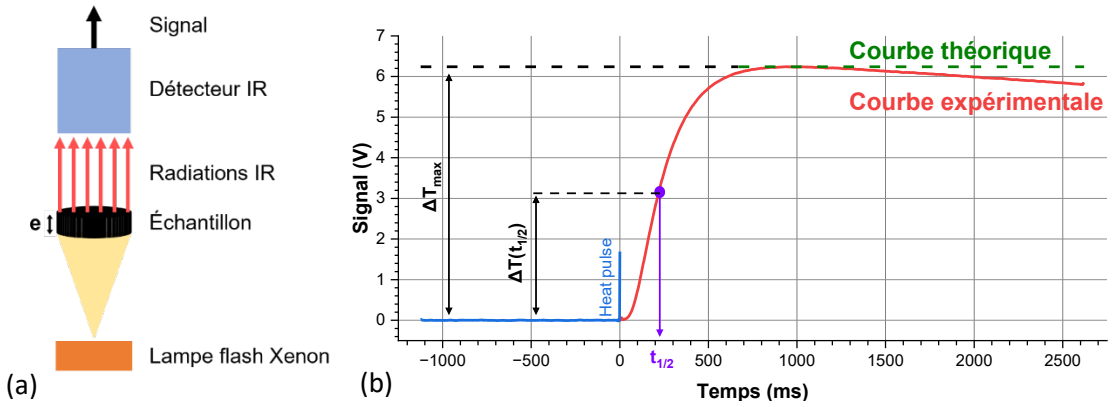


Figure 32. (a) Principe de fonctionnement du Laser Flash Analysis ; (b) Courbe expérimentale générée pour le calcul la diffusivité thermique sur un échantillon MCNTi/P(VDF-co-TrFE) à 1 wt%.

La valeur de diffusivité thermique est directement calculée par le logiciel constructeur, qui optimise et corrige le signal à chaque analyse. Les échantillons peu chargés (< 0,5 wt%) sont recouverts d'une fine couche de peinture au graphite afin d'améliorer l'absorption du pulse de lumière.

- Masse volumique (Balance hydrostatique)

La masse volumique (ρ_m) est mesurée à température ambiante aux moyens d'une balance de précision et d'un appareillage pour la mesure de densité, le tout étant appelé "balance hydrostatique". L'échantillon est premièrement pesé dans l'air (m_{air}) puis est immergé dans l'éthanol pur de masse volumique parfaitement connue ($\rho_{éthanol}$ = 0,79 g.cm^{-3} à 20°C). Sa masse immergée est ensuite relevée ($m_{éthanol}$). Sa masse volumique (ρ_{ech}), en g.cm^{-3}, est calculée grâce au principe d'Archimède selon l'Équation 38 :

$$\rho_{ech} = \left(\frac{m_{air}}{m_{air} - m_{éthanol}}\right)\rho_{éthanol} \qquad \text{Équation 38}$$

avec ρ_{ech} la densité des échantillons (g.cm^{-3}), $\rho_{éthanol}$ la densité de l'éthanol ($\rho_{éthanol}$ = 0,79 g.cm^{-3} à 20°C).

III.4.3. Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck, ou pouvoir thermoélectrique, est mesuré expérimentalement par l'application d'un gradient de température (ΔT) à travers l'échantillon et la mesure de la différence de potentiel (ΔV) induite. Le dispositif expérimental, pour la mesure des coefficients Seebeck volumiques d'échantillons épais, a été développé au sein du laboratoire (Figure 33.a). Dans ce montage, l'échantillon est placé entre deux disques d'Aluminium de diamètre 13 mm, eux-mêmes fixés sur des blocs de laiton. Le tout est serré par quatre vis de plastiques afin de maintenir un bon contact électrodes-échantillon. Chaque bloc de laiton est traversé par un élément chauffant contrôlé par un système de régulation précis (ΔT ± 0,1°C). Deux modules Peltier sont utilisés pour optimiser la régulation de la température des blocs de laiton. Le gradient de température (ΔT) est mesuré avec deux thermocouples fixés sur les disques d'aluminium. Deux câbles en cuivre y sont également connectés pour permettre la mesure de la différence de potentiel (ΔV) de telle sorte que (ΔT) et (ΔV) soient mesurés au même endroit.

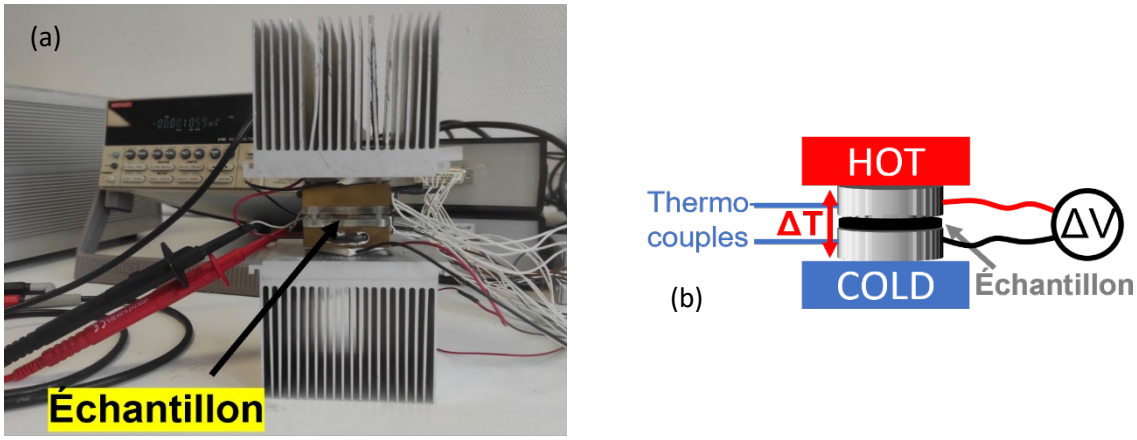


Figure 33. Dispositif expérimental (a) et Schéma de principe (b) de mesure du coefficient Seebeck.

Pendant la mesure, un des blocs est maintenu à une température constante (20°C) tandis que le second est chauffé par incrément de 1°C, de 20°C à 30°C. Le potentiel thermoélectrique ΔV généré est mesuré grâce à un Nanovoltmètre Keithley 2182, branché sur les câbles de cuivre. Le coefficient Seebeck est déduit du coefficient directeur de la droite ΔV= f(ΔT), tracée avec les dix points de mesure obtenus (voir Figure 34). Une correction, due à la contribution thermoélectrique des câbles électriques et des disques, est à appliquer ($S_{circuit}$ = - 3,3 µV.K^{-1}). Elle est déterminée grâce à une calibration effectuée avec des matériaux aux coefficients Seebeck connus (Si, Ni, Cu et Ag). Chaque échantillon est mesuré sur ses deux faces.

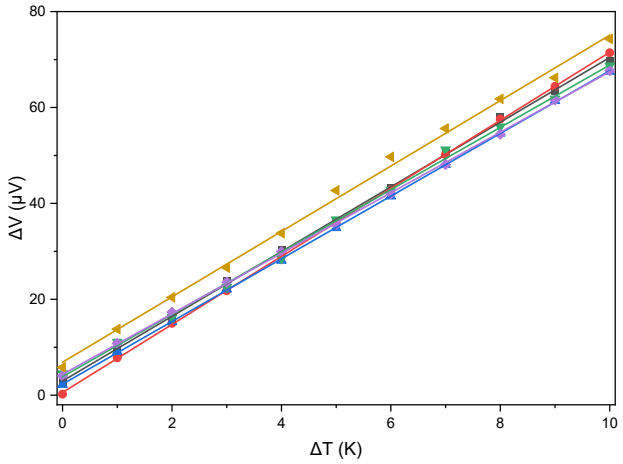


Figure 34. Points de mesures et courbes de régression linéaire pour la détermination expérimentale du coefficient Seebeck.

III.4.4. Thin Film Analyzer (TFA)

Le Thin Film Analyzer TFA-Linseis (Linseis, Germany) permet de mesurer, sur un échantillon fin (environ 10 µm d'épaisseur), les trois paramètres thermoélectriques (σ, κ et S) dans le plan afin de calculer la figure de mérite ZT. Les échantillons sont directement déposés sur des puces électroniques à usage unique vendues par Linseis (voir Figure 37). Les mesures sont effectuées en température, de 25 à 155 °C, et les trois paramètres thermoélectriques sont mesurés successivement à chaque température (tous les 10°C). Elles sont réalisées dans une chambre de mesure mise sous vide, au moyen d'une pompe à vide Pfeiffer HiCube permettant d'atteindre un vide inférieur à 5.10^{-4} mbar. Ce vide est nécessaire afin d'éviter un transfert par radiation avec l'air pendant la mesure de la conductivité thermique. Toutes les descriptions faites ci-dessous sont tirées des articles de Linseis et du manuel d'utilisation de l'appareil[244–246].

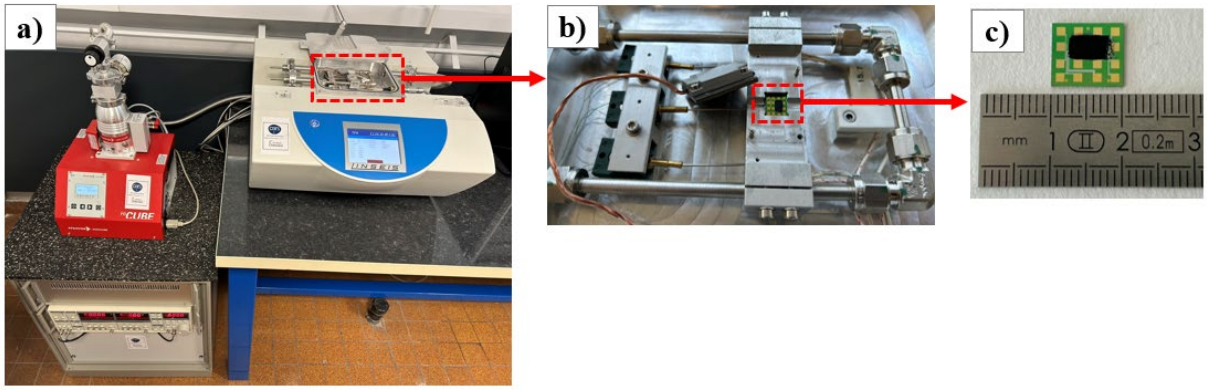


Figure 35. a) Set-up experimental du Thin Film Analyzer (TFA) ; à gauche : électronique de commande (incluant le détecteur synchrone de la méthode 3ω) surmonté de la pompe à vide et à droite : TFA, b) chambre de test, c) puce électronique Van der Pauw avec le dépôt d'un échantillon[247].

- Puce électronique

Les puces électroniques (Figure 36), type Van der Pauw (VDP), ont été développées au sein de l'entreprise Linseis et sont décrites dans les travaux de Vincent Linseis[245,246]. Elles sont constituées d'un substrat en Silicium passivé d'une couche d'Alumine (Al_2O_3), surmontés d'électrodes et de matériau de contact en Platine. La zone dédiée au dépôt de l'échantillon (zone rouge, Figure 36) intègre des membranes fines (100 nm) de nitrure de Silicium (SiN), utilisées pour les mesures de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck.

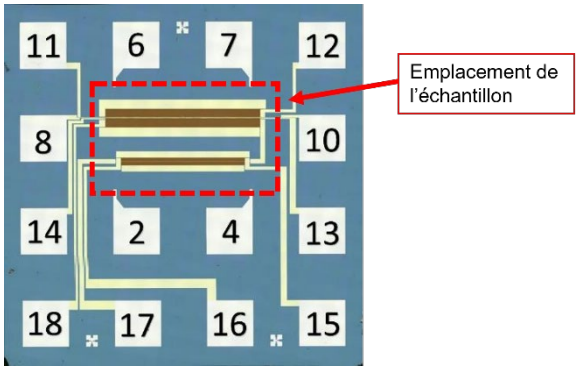


Figure 36. Schéma d'une puce électronique utilisée avec l'appareil TFA.

Ces puces électroniques comportent une multitude de plots électroniques directement connectés à l'échantillon servant de points de contact pour les différentes mesures. Les plots 2, 4, 6 et 7 sont utilisés pour la mesure de la conductivité électrique par la méthode de Van der Pauw; les plots 2, 8, 10, 11, 12 pour celle du coefficient Seebeck ; et les plots de 13 à 18 pour la mesure de la conductivité thermique par la méthode 3ω.

- Dépôt des échantillons

Les échantillons sont directement déposés, en voie solvant, par “drop-casting” sur les puces VDP. Le protocole d’élaboration comprend trois étapes : la préparation de la solution de CNT/P(VDF-co-TrFE), le nettoyage/activation par plasma de la puce électronique puis le dépôt de la solution sur cette dernière.

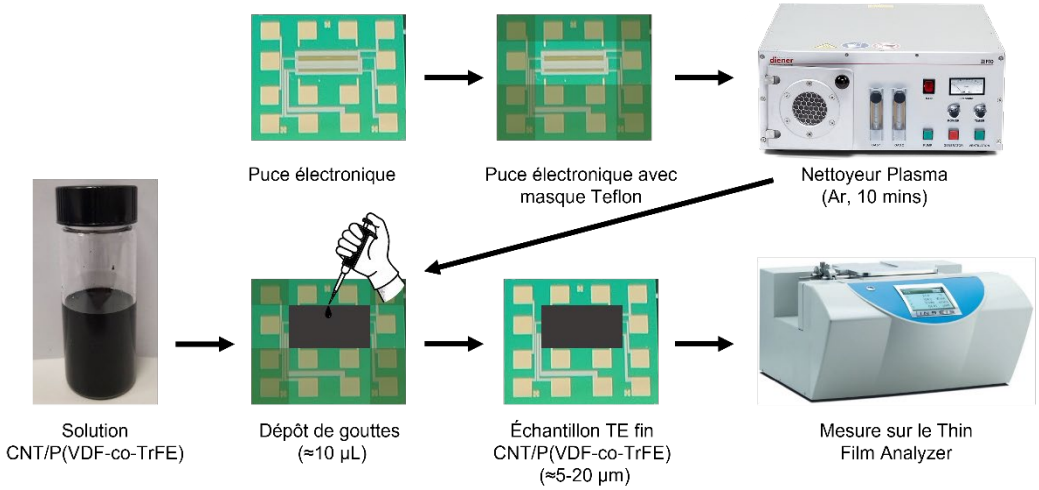


Figure 37. Protocole d’élaboration des échantillons utilisés pour les mesures avec le Thin Film Analyzer.

Le protocole d’élaboration des solutions d’échantillon est similaire à celui utilisé pour les échantillons épais (présenté sur la Figure 23). Cependant, à la place d’être mise dans une moule en téflon, la solution est directement déposée sur la puce préalablement activée par plasma. La zone allouée pour le dépôt de l’échantillon afin que les mesures soient réalisables est, au préalable, délimitée avec un masque en Teflon (voir Figure 37). L’utilisation du plasma permet de nettoyer et d’activer la zone où l’échantillon est déposé. Par son action, il permet de retirer les contaminants (matière organique) et les impuretés afin d’améliorer l’adhésion et la mouillabilité de la solution sur la puce, sans endommager les membranes qui sont très fragiles. Le nettoyeur plasma, de modèle Zepto de Diener Electronics, est utilisé sous atmosphère Argon pendant 10 minutes avec une puissance de 90W et une fréquence de 40 kHz.

Une fois la zone de dépôt nettoyée, l’échantillon, en voie solvant, est déposé par “drop-casting”. Il est ensuite placé sous une hotte aspirante pendant 48 heures, à température ambiante, afin d’évaporer le solvant. La quantité de solvant dans la solution est un paramètre clé à ajuster afin d’obtenir la bonne viscosité de solution. Celle-ci impacte la qualité du film résultant ainsi que son adhérence à la puce. Une fois le solvant évaporé, l’épaisseur des échantillons est mesurée à l’aide d’un profilomètre mécanique à stylet. L’ensemble des échantillons déposé sur puce a une épaisseur comprise entre 5 et 20 µm.

- Conductivité thermique

La conductivité thermique est mesurée par la méthode 3-oméga (méthode 3ω). Le TFA est le seul appareil commercialement disponible qui implémente cette méthode. Excepté les techniques par thermo-réflectance utilisées pour les films très minces (< 1 µm), cette méthode est la plus précise dans le cadre des films polymères. Plus de détails théoriques ainsi que les spécificités de l'implémentation au sein de l'appareil commercial sont détaillées dans l'article de Vincent Linseis[246].

Cette méthode de mesure consiste à appliquer un courant alternatif $I(t) = I_0\cos(\omega t)$ à une bande métallique chauffante déposée sur la membrane en SiN. Cela induit une augmentation de la température par effet Joule de l'échantillon déposé en surface. La puissance dissipée est composée d'une partie constante P_{rms} et d'une partie alternative $P_{AC}(t)$ (de fréquence 2ω). La première est responsable d'une augmentation de la température T_{DC} et la seconde induit une oscillation en température $\Delta T_{AC}(t)$ soit $\Delta T = T_{DC} + \Delta T_{AC}(t)$, avec $\Delta T_{AC}(t) = \Delta T_0 \cos(2\omega t + \varphi)$ où φ est la phase thermique. Par conséquent, la bande métallique subit une oscillation de résistance $R = R_0(1 + \beta\Delta T)$ à une fréquence angulaire 2ω, avec R_0 la résistance initiale et β le coefficient de résistance thermique. En mesurant la différence de potentiel aux bornes de cette bande métallique, grâce à la loi d'Ohm U = RI, un signal modulé en amplitude peut être mesuré. Celui-ci comporte une composante à la troisième harmonique 3ω pouvant être mesurée à l'aide d'un détecteur synchrone (lock-in amplifier). Pour ce faire, l'électronique de l'appareil intègre un montage (pont de Wheatstone ou amplificateur différentiel) qui élimine le "mode commun". Il s'agit du terme de tension en ω, 10^3 à 10^4 fois plus intense que le terme utile en 3ω.

$$U(t) = R_0 I_0[(1 + \beta\Delta T_{DC})\cos(\omega t) + {}^1\!/_2\beta|\Delta T_{AC}|\cos(\omega t+\varphi) + {}^1\!/_2\beta|\Delta T_{AC}|\cos(3\omega t+\varphi) \qquad \text{Équation 39}$$

$$U_{3\omega} = {}^1\!/_2\, R_0 I_0 \beta\, |\Delta T_{AC}|\cos(3\omega t+\varphi) \qquad \text{Équation 40}$$

En résolvant l'équation différentielle partielle 2D de la chaleur à travers l'échantillon, l'expression théorique de $|\Delta T_{AC}|\cos(3\omega t+\varphi)$ peut être obtenue et linéarisée. Elle est dépendante de P_{rms} et de ω qui peut être extrait de l'ajustement de $|V3\omega|$ en fonction de ω. La seule limitation à cette mesure, outre l'adhésion correcte des échantillons, est que la conductance thermique de l'échantillon doit être supérieure à celle de la membrane qui le supporte (2.10^{-7} $W.K^{-1}$).

- Conductivité électrique

La mesure de la conductivité électrique est réalisée à la surface de l'échantillon par la méthode de van der Pauw. La résistivité est déterminée en appliquant un courant entre deux points de contact, puis en mesurant la différence de potentiel résultante entre les deux autres points de contact. Après un changement successif des points de contacts, la mesure est répétée et la résistivité ρ peut être calculée selon la formule de van der Pauw (Équation 41) :

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho}.R_{24,67}\right)+\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho}.R_{26,47}\right)=1 \qquad \text{Équation 41}$$

La conductivité électrique étant l'inverse de la résistivité, elle est déduite directement. Afin de garantir une bonne mesure, la surface de l'échantillon doit être d'épaisseur homogène et exempte de défauts.

- Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck est mesuré grâce au gradient de température, induit par l'application d'un courant sur la bande métallique chauffante de la grande membrane (voir Figure 38). Ce gradient thermique entraîne une tension thermoélectrique entre les points de contact chaud et froid. Ils sont respectivement situés au milieu de la membrane et sur une partie en Silicone présente sur le corps de la puce électronique. La température du point de contact froid est mesurée par un simple thermocouple situé sur le porte échantillon. Celle du point chaud est obtenue par le thermomètre à résistance passivée, qui connecte les points de contact 8, 10, 11 et 12 (Figure 36). Le coefficient Seebeck est calculé selon l'Équation 42 habituelle.

$$S=\frac{-V_{th}}{\Delta T}=\frac{-\left(V_{chaud}-V_{froid}\right)}{\left(T_{chaud}-T_{froid}\right)} \qquad \text{Équation 42}$$

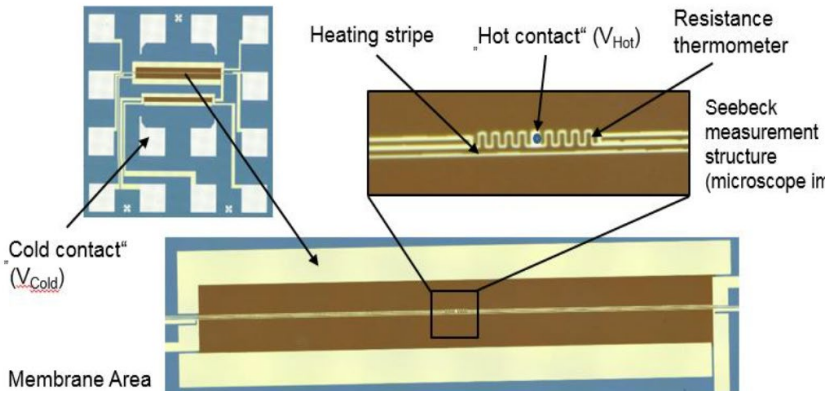


Figure 38. Zoom sur la puce électronique : principe et éléments de mesure du coefficient Seebeck [244].

- Figure de mérite ZT

La figure de mérite, dans le plan, est obtenue directement par les mesures expérimentales réalisées par l'appareil. Un logiciel de traitement de données permet d'obtenir les courbes en températures des paramètres thermoélectriques et de calculer directement la figure de mérite ZT. Les incertitudes de mesures expérimentales sont annoncées par Linseis à ± 10 % pour la conductivité thermique (κ), ± 6 % pour la conductivité électrique (σ) et ± 7 % pour le coefficient Seebeck (S). Celles sur la figure de mérite sont calculées par la combinaison des trois incertitudes précédentes. Le principal avantage de l'utilisation du TFA est la mesure quasi-simultanée des trois propriétés thermoélectriques, rigoureusement dans les mêmes conditions de température et de pression, en fonction de la température et sur un même échantillon.

CHAPITRE 3.
PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, PIÉZOÉLECTRIQUES & THERMOÉLECTRIQUES DE MATÉRIAUX COMPOSITES MCNTi/P(VDF-co-TrFE)

Introduction du chapitre

Dans ce premier chapitre de résultats, dans un premier temps, le copolymère P(VDF-co-TrFE) 80/20 utilisé comme matrice pour les composites sera caractérisé. Il sera étudié sous forme de films, après avoir subi un protocole d'élaboration identique à celui des échantillons investigués dans ce manuscrit. Les propriétés structurales et électroactives, dont le coefficient piézoélectrique, seront étudiées.

Par la suite, l'influence de l'ajout de charges conductrices dans la matrice copolymère sera investiguée. Les charges utilisées sont, pour ce chapitre, des nanotubes de carbone multifeuillets non-fonctionnalisés commercialisés IoLiTec® (MCNTi) afin d'obtenir les composites MCNTi/P(VDF-co-TrFE). La structure, la morphologie et les propriétés mécaniques des échantillons seront discutées. De plus, une étude de la dégradation thermique des composites sera réalisée. Finalement, l'étude des propriétés de conduction électrique, dépendantes de la fraction de charges conductrices, sera effectuée, notamment dans le but de déterminer le seuil de percolation électrique.

Dans une troisième partie, les échantillons composites définis comme isolants électriques seront étudiés pour leurs propriétés électroactives et piézoélectriques. Des mesures de permittivités diélectriques et de cycles d'hystérésis ferroélectriques seront effectuées afin de quantifier l'influence des nanotubes de carbone sur les coefficients piézoélectriques.

La quatrième partie s'intéressera aux propriétés thermoélectriques des échantillons composites conducteurs électriques. Les mesures de conductivité thermique et de coefficients Seebeck permettront de compléter celles de conductivité électrique afin de définir la figure de mérite thermoélectrique des échantillons, calculée à température ambiante. L'impact de la fraction de nanotubes de charges conductrices sera discuté.

I. Caractérisation de la matrice copolymère P(VDF-co-TrFE)

Dans cette partie, le copolymère P(VDF-co-TrFE) 80/20, sous forme de film, est caractérisé et ses propriétés structurales et électroactives sont étudiées.

I.1. Analyses structurales par DSC & WAXS

Des analyses structurales ont été menées sur le copolymère (PVDF-co-TrFE) ayant subi le cycle d'élaboration des composites (voie solvant et thermo-compression à 220°C).

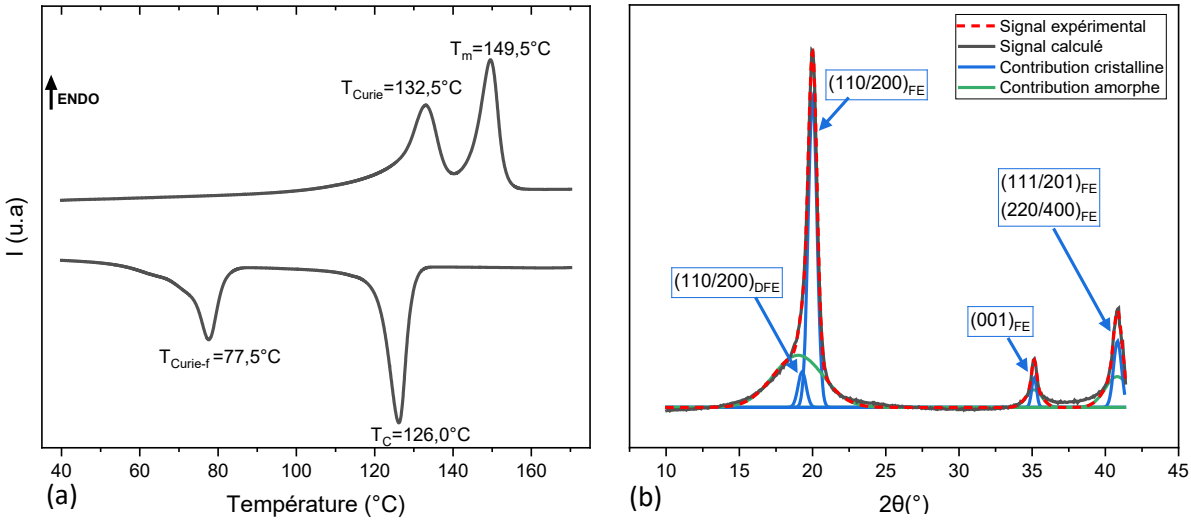


Figure 39. a) Thermogramme et b) diffractogramme du copolymère P(VDF-co-TrFE).

Le thermogramme DSC (Figure 39.a) montre les pics caractéristiques du copolymère P(VDF-co-TrFE) 80/20 [48]. Deux endothermes sont observés autour de 132,5°C et 149,5 °C, qui correspondent respectivement à la température de Curie et à la température de fusion du copolymère. Lors du refroidissement, les pics de cristallisation (T_c = 126°C) et de Curie ($T_{Curie-f}$ = 78°C) sont également observés. Les températures de Curie observées sont inférieures à celles retrouvées dans la littérature (voir chapitre 1, 137°C annoncés par le fabricant).

La Figure 39.b montre le diffractogramme, c'est-à-dire le profil d'intensité intégré à partir du cliché de diffraction WAXS, de la matrice copolymère ainsi que la déconvolution de ce profil, sur lequel les différents pics caractéristiques sont bien présents[242]. Le pic principal à 20,01° correspond aux plans de diffraction (110) et (200) de la phase ferroélectrique FE. Le pic observé à 19,5° est caractéristique des plans (110) et (200) de la phase ferroélectrique défectueuse DFE. Enfin, les deux pics présents à 35,2° et 41,0°, associés à la FE, sont respectivement attribués aux plans (001) et (111),(201),(220),(400). Le taux de cristallinité obtenu à partir de ces déconvolutions est de 51,4 ± 1,5

% (moyenne de cinq déconvolutions effectuées). Les fractions des deux phases cristallines FE et DFE sont respectivement de 47,4 % et 4,0 %.

Gregorio *et al.* ont montré qu'un début de cristallisation à une température supérieure à la température de fusion pouvait modifier la température de Curie en induisant à la fois la formation d'une phase ferroélectrique "classique" (FE) et d'une phase ferroélectrique "défectueuse" (DFE)[45]. Le refroidissement lent (10°C/min), à partir des 220°C lors de l'étape de thermo-compression, pourrait donc induire un mélange de phases ferroélectriques. De plus, cela pourrait expliquer le décalage de température observé sur la température de Curie lors de la chauffe (Figure 39.a), par rapport aux valeurs du fabricant. De plus, lors du refroidissement, le pic de la transition de Curie semble distordu à sa base, ce qui pourrait venir de l'initiation d'un second pic, témoin de la présence d'une deuxième phase ferroélectrique (ici, la DFE)[248].

Les premières analyses structurales montrent la présence de deux phases ferroélectriques (FE & DFE) à température ambiante, essentielles pour les propriétés piézoélectriques.

I.2. Propriétés électroactives

Le P(VDF-co-TrFE) est un copolymère isolant électriquement, avec un comportement ferroélectrique et piézoélectrique connus. Sa conductivité électrique volumique sera mesurée par spectroscopie diélectrique dynamique et ses propriétés électroactives seront étudiées.

I.2.1. Caractérisation piézoélectrique

Les coefficients piézoélectriques de la matrice polymère ont été mesurés au moyen d'un piézomètre. Une étape préliminaire de polarisation, dont les paramètres peuvent avoir impact sur les propriétés piézoélectriques obtenues, est nécessaire afin d'orienter les dipôles. L'influence de la température et du temps de polarisation, à champ constant (E_{pol} = 600 kV.cm^{-1}), sont présentées sur la Figure 40.

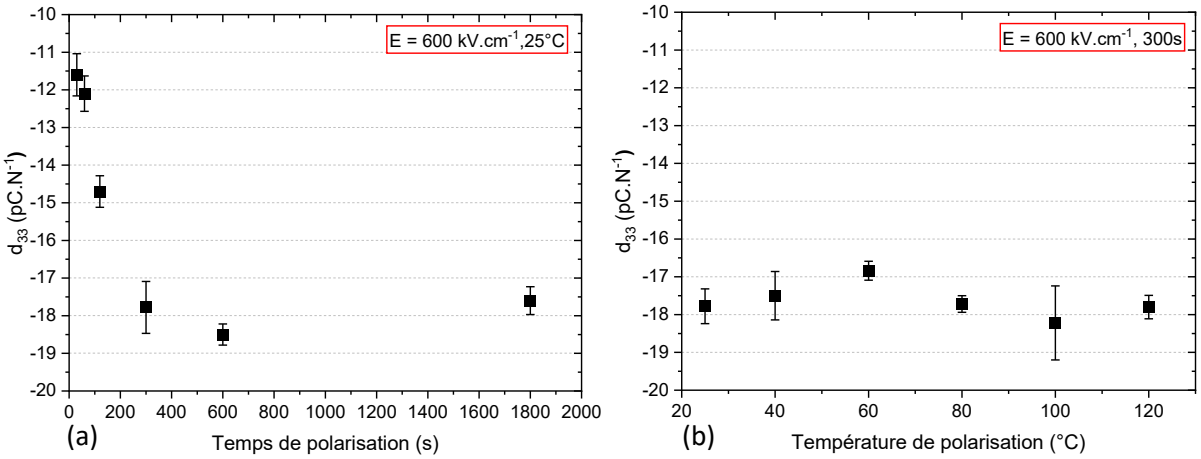


Figure 40. Valeurs des coefficients piézoélectriques d_{33} fonction (a) du temps de polarisation et (b) de la température de polarisation.

Le temps de polarisation (temps pendant lequel le champ est appliqué) a une influence sur les coefficients piézoélectriques obtenus. Pour une température de polarisation de 25°C, l'optimum se situe entre 300 et 1200 secondes avec une valeur maximale atteinte à 600 secondes (d_{33} = -18,5 pC.N^{-1}). En raison de la faible différence pour les résultats obtenus entre 300 ou 600 secondes, le temps d'application du champ électrique a été fixé à 300 secondes pour l'étude de l'influence de la température de polarisation. Une fois ce temps de polarisation atteint à la température imposée, l'échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante en maintenant le champ électrique. La Figure 40.b montre que la température n'a pas d'impact significatif sur les coefficients piézoélectriques obtenus. Cette observation est contre-intuitive car la température fournit une énergie thermique extérieure censée faciliter l'orientation des dipôles des phases cristallines[249]. Cependant, l'utilisation dans notre étude d'un champ électrique très élevé (> 400 kV.cm^{-1}) semble être suffisant pour permettre cette orientation de dipôles. L'apport supplémentaire énergétique amenée par une température plus élevée est nécessaire pour des champs électriques d'intensité plus faibles, ce qui ne s'applique pas dans les conditions considérées ici.

Ainsi la valeur maximale de coefficient piézoélectrique est atteinte pour un temps d'application de 600 secondes à température ambiante (d_{33} = -18,5 pC.N^{-1}, 600s, 25°C). Les valeurs de coefficient piézoélectrique mesurées sont cohérentes avec celles publiées dans la littérature[10,11], bien qu'elles figurent parmi les valeurs basses. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de la phase DFE, induite par le procédé d'élaboration. Cette phase est plus mobile que la phase FE[250] et pourrait entraîner une désorientation des dipôles lorsque le champ électrique n'est plus appliqué, impliquant ainsi des coefficients piézoélectriques relativement faibles ici pour le copolymère.

I.2.2. Mesures ferroélectriques

Les propriétés ferroélectriques ont été étudiées pour la matrice copolymère. Les cycles d'hystérésis résultants sont présentés sur la Figure 41.

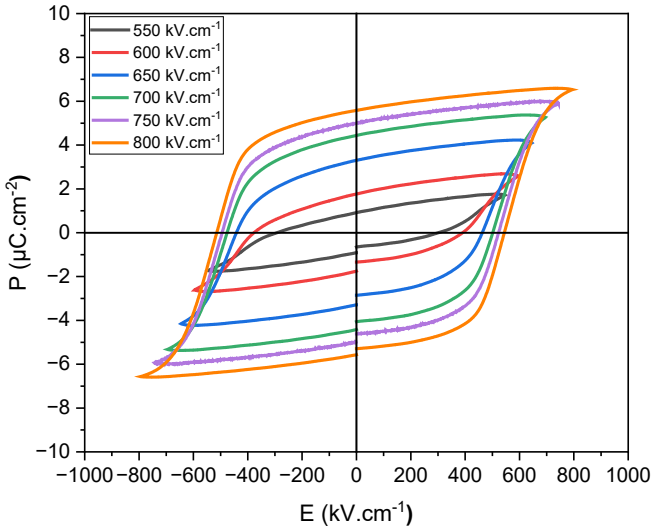


Figure 41. Cycles d'hystérésis ferroélectriques P(E) de la matrice copolymère.

La Figure 41 confirme le comportement ferroélectrique du copolymère. Les champs appliqués pour les mesures ferroélectriques (quelques centaines de $kV.cm^{-1}$) permettent de solliciter les phases cristallines des matériaux étudiés. La valeur de polarisation rémanente maximale (5,6 $\mu C.cm^{-2}$) pour la matrice copolymère est inférieure à celle annoncée par le fabricant (8,5 $\mu C.cm^{-2}$). La présence de la phase cristalline défectueuse, plus mobile et qui semble être induite par le protocole d'élaboration, pourrait être à l'origine de la diminution de la polarisation rémanente.

I.2.3. Mesures diélectriques

L'évolution des constantes et pertes diélectriques en fonction de la fréquence (Figure 42) a été obtenue à partir des mesures en spectroscopie diélectrique dynamique. Les incertitudes correspondent au calcul de l'écart-type des valeurs sur six échantillons analysés.

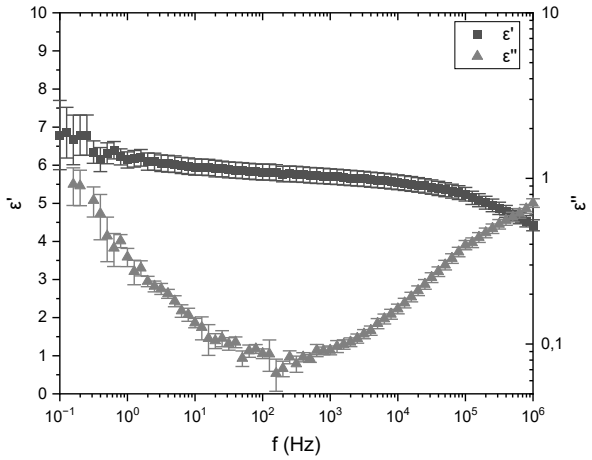


Figure 42. Réponse diélectrique du copolymère en fonction de la fréquence.

La constante diélectrique globalement diminue lorsque la fréquence augmente. Plus précisément, ε' observe un quasi-plateau sur l'intervalle de fréquence 10^0-10^4, avec une valeur comprise en 6 et 7, conforme à la littérature[51,52] avant de diminuer entre 10^4 et 10^6 Hz. Ce comportement, typique des polymères isolants, résulte de la polarisation d'orientation des dipôles. Le décalage des points, observé à basse fréquence, et l'augmentation des incertitudes, peut être dû à des phénomènes de polarisation d'électrode[251]. L'évolution des pertes diélectriques ne montre aucun phénomène de relaxation diélectrique sur la gamme de fréquence considéré. Un minimum de pertes diélectriques est obtenu à 10^2-10^3 Hz. Un pic de relaxation semble se former pour les fréquences supérieures à 10^6 Hz, qui pourrait correspondre à une relaxation de type β du copolymère[242].

I.2.4. Conclusions sur les propriétés électroactives

Cette première partie a permis l'étude de la structure et des propriétés électroactives du copolymère P(VDF-co-TrFE) 80/20 utilisé en tant que matrice, dans des conditions identiques aux composites qui seront investigués par la suite. Sa phase cristalline principale est la phase FE, associée à la présence d'une seconde phase cristalline, la DFE. Les propriétés électroactives sont similaires à celles recensées dans la littérature pour le même copolymère. Les principales caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 17.

Tableau 17. Valeurs des principales propriétés électroactives du copolymère P(VDF-co-TrFE) 80/20.

P_r (µC.cm^{-2})	P_s (µC.cm^{-2})	E_c (kV.cm^{-1})	ε' (f = 10 Hz)	ε' (f = 0,1 Hz)	d_{33} (pC.N^{-1})
5,58 ± 0,45	6,53 ± 0,73	543,6 ± 23,8	5,95 ± 0,21	6,79 ± 0,91	-18,5

II. Propriétés structurales, morphologiques, mécaniques et de percolation électrique

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de l'ajout de nanotubes de carbone multifeuillets dans la matrice polymère avec l'étude des propriétés structurales, morphologiques, mécaniques et de percolation électrique. Onze échantillons, avec des fractions massiques (wt%) en nanotubes de carbone allant de 0,1 wt% à 50 wt%, obtenus par voie solvant, sont investigués. Cette série d'échantillons composites servira de "référence" dans les parties suivantes.

II.1. Analyses thermiques par DSC

L'influence de l'incorporation de nanotubes de carbone dans la matrice a premièrement été étudiée par DSC. La Figure 43 montre la superposition des thermogrammes obtenus pour différentes fractions de MCNTi.

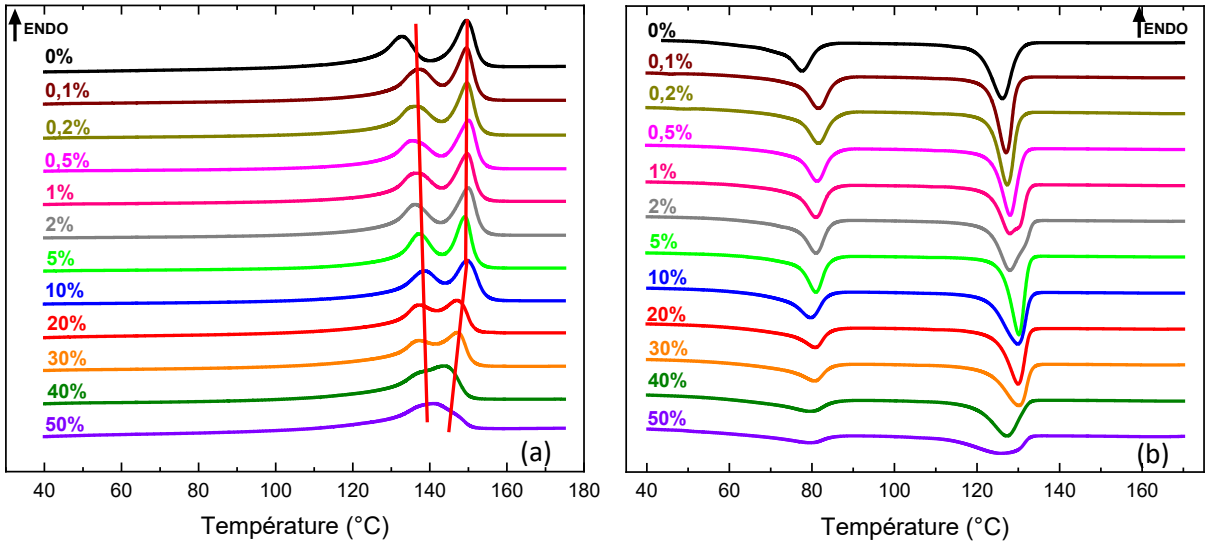


Figure 43. Thermogrammes obtenus par DSC sur les composites chargés en MCNTi.
(a) Chauffe (10°C.min^{-1}) et (b) Refroidissement (10°C.min^{-1})

La Figure 43 montre l'influence de l'ajout de nanotubes dans la matrice polymère. Lors de la chauffe (Figure 43.a), la température de transition de Curie augmente avec l'ajout de seulement 0,1 wt% de nanotubes, puis est légèrement décalée vers les hautes températures pour des fractions supérieures. À l'inverse, la température du pic de fusion diminue lorsque la fraction de nanotubes augmente, spécifiquement pour des fractions supérieures à 10 wt%. Ces charges sont connues pour jouer le rôle de sites de nucléation dans de nombreuses matrices polymères[4,252,253]. Elles pourraient ainsi induire des imperfections dans la structure cristalline du copolymère et réduire l'épaisseur des lamelles cristallines[192]. Les cristaux auraient donc besoin de moins d'énergie pour fondre, entraînant

une température de fusion plus basse. Ce phénomène, plus significatif pour des fractions supérieures à 10 wt%, pourrait s'expliquer par la gêne stérique des charges qui impacte la nature des cristaux de polymère. Une convergence des pics de fusion et de Curie est observée jusqu'à ne plus pouvoir les différencier pour les composites à 50 wt%. Les valeurs de taux de cristallinité et d'enthalpies de Curie et de fusion n'ont pas pu être calculées, à cause du recouvrement des pics, mais ces informations auraient pu être intéressantes afin d'affiner la compréhension des phénomènes.

Lors du refroidissement (Figure 43.b), les températures de cristallisation du copolymère sont plus élevées lorsque la fraction de nanotubes de carbone augmente ce qui confirme leur rôle de sites de nucléation. La transition de Curie suit les mêmes tendances que lors de la chauffe : une augmentation de température pour 0,1 wt% en nanotubes puis une valeur plutôt constante. Les valeurs résultantes sont résumées dans le Tableau 18.

Tableau 18. Valeurs des températures caractéristiques du copolymère issues des thermogrammes DSC.

Échantillons	**T_m (°C) (± 0,5 °C)**	**T_{Curie} (°C) (± 0,5 °C)**	**$T_{c,\ pic}$(°C) (± 0,5 °C)**	**$T_{Curie\text{-}f}$(°C) (± 1°C)**
0%	149,5	132,5	126	77,5
0,1%	149,5	136 ,9	127,1	81,5
0,2%	149,7	136,8	127,4	81,6
0,5%	150,1	135,4	127,7	80,9
1%	149,7	136,1	128 ,0	80,9
2%	149,9	136 ,0	127,9	80,9
5%	149,2	137,1	129,1	80,6
10%	149,8	138,4	129,8	80,7
20%	147,2	136,9	129,9	80,8
30%	147,1	136,6	130,2	80,6
40%	143,7 (± 2)	-	132,4 (± 2)	80,4
50%	141,2 (± 2)	-	128,2 (± 5)	80,3
Tendances	↘	≈	↗	≈

II.2. Analyses par diffusion des rayons X

Afin de poursuivre l'étude de la structure cristalline, des analyses par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) ont été menées sur les échantillons. La Figure 44 présente les diffractogrammes obtenus.

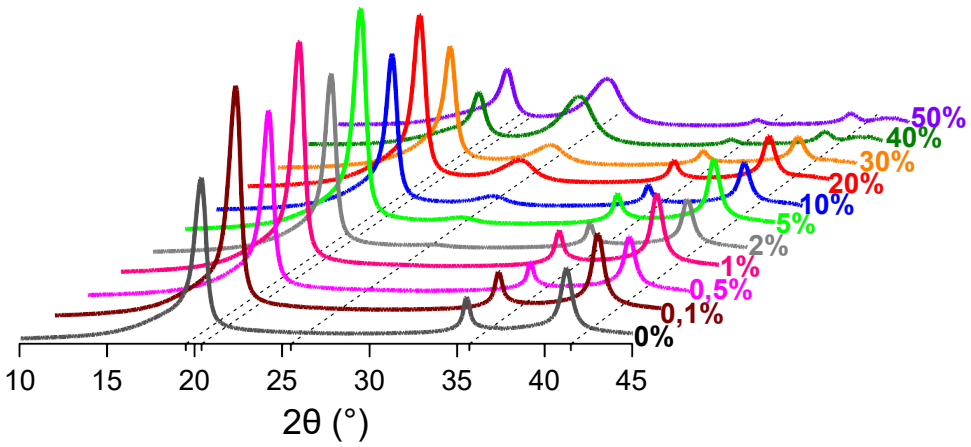


Figure 44. Superposition des diffractogrammes des composites MCNTi/P(VDF-co-TrFE) à différentes fractions de nanotubes. Les lignes représentent les plans caractéristiques (19.5°, 20,1°, 25,5°, 35,4° et 42°).

Pour tous les composites, les pics caractéristiques du P(VDF-co-TrFE) 80/20 (19,5°, 20,1°, 35,2° et 42°) sont bien présents, à l'image de ce qui a été observé dans la première partie. L'incorporation de nanotubes de carbone n'induit pas de nouvelle phase cristalline. Le pic à 26,5°, observé pour des fractions de nanotubes supérieures à 1 wt %, est caractéristique de la diffraction des plans graphitiques (200) des nanotubes de carbone multifeuillets[254]. Des déconvolutions ont été effectuées sur les diffractogrammes afin d'obtenir le taux de cristallinité ainsi que les fractions de phases. Le pourcentage de chaque phase (hormis pour les nanotubes de carbone) est normalisé à un taux théorique de 100% de copolymère. Les données sont affichées dans le Tableau 19 ci-dessous.

Tableau 19. Pourcentages, normalisés, des phases caractéristiques après déconvolution des diffractogrammes.

Échantillon	Fraction amorphe (%) (± 1)	Phase cristalline FE (± 2)	Phase cristalline DFE (± 0,5)	Fraction associée aux NTC (%)	Taux de cristallinité (%) (± 1)
0 wt%	48	48	4	-	52
0,1 wt%	49	42	9	-	51
0,5 wt%	49	41	8	0,34 (± 0,2)	50
1 wt%	51	41	8	1,1 (± 0,5)	49
2 wt%	50	41	9	2,0 (± 0,4)	50
5 wt%	51	39	11	5,1 (± 0,6)	50
10 wt%	51	38	13	9,0 (± 0,2)	49
20 wt%	51	34	15	14,5 (± 1,2)	49
30 wt%	54	27	20	16,1 (± 5)	47
40 wt%	55	24	21 (± 2)	39,7 (± 0,2)	45
50 wt%	57	20	23 (± 2)	43,8 (± 2,5)	43
Tendances	↗	↘	↗	↗	↘

L'ajout de nanotubes entraîne une augmentation de la phase amorphe associée à une diminution du taux de cristallinité. De plus, le pourcentage de phase cristalline FE diminue au profit de la phase cristalline défectueuse DFE.

Comme attendu, la fraction de "phases nanotubes de carbone" augmente. Cependant, les pourcentages calculés sont inférieurs aux pourcentages théoriques. Leur dispersion dans la matrice ainsi que leur orientation par rapport au faisceau incident pourraient expliquer cette sous-estimation car tous ne diffractent pas. De plus, certains auteurs assignent un pic à 42° pour les plans (100)/(101) [254] des nanotubes de carbone multifeuillets qui n'a pas été pris en compte ici dans le calcul car il est également assigné à un pic caractéristique du copolymère.

En dessous d'une fraction de 10 wt% dans les échantillons, les nanotubes ne montrent pas d'impact significatif sur le taux de cristallinité (± 1,5%). En revanche, pour des fractions supérieures, la gêne stérique qu'ils induisent affecte le processus de cristallisation du copolymère et fait chuter le taux de cristallinité. Cela complète l'observation faite dans la partie précédente sur les thermogrammes DSC où, à partir d'une fraction de 10 wt%, la température des pics de fusion était aussi diminuée. Similairement, l'ajout de seulement 0,1 wt% de nanotubes entraîne une augmentation significative de la proportion de phase cristalline défectueuse DFE (+5%).

Les données WAXS obtenues viennent confirmer les hypothèses émises après les analyses thermiques (partie précédente) : les nanotubes de carbone ont un impact sur la structure cristalline (baisse du taux de cristallinité) et favorisent la formation d'une seconde phase cristalline ferroélectrique (DFE) dès 0,1 wt%.

II.3. Analyses morphologiques

Des analyses morphologiques ont été menées pour étudier l'homogénéité et la dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice. Les nanotubes de carbone s'agglomèrent très facilement à cause des fortes liaisons d'attraction inter-tubes, de type van der Waals. Leur bonne dispersion dans la matrice est un enjeu afin d'optimiser les propriétés piézoélectriques et thermoélectriques.

II.3.1. Clichés WAXS

La Figure 45 montre les clichés WAXS obtenus sur trois échantillons chargés à 0,1 wt%, 5 wt% et 20 wt%. Ces images montrent des cercles continus qui prouvent que le copolymère (ses cristaux) ainsi que les nanotubes de carbone (zone diffuse, illustrée en rose) sont répartis de manière isotropes et homogènes.

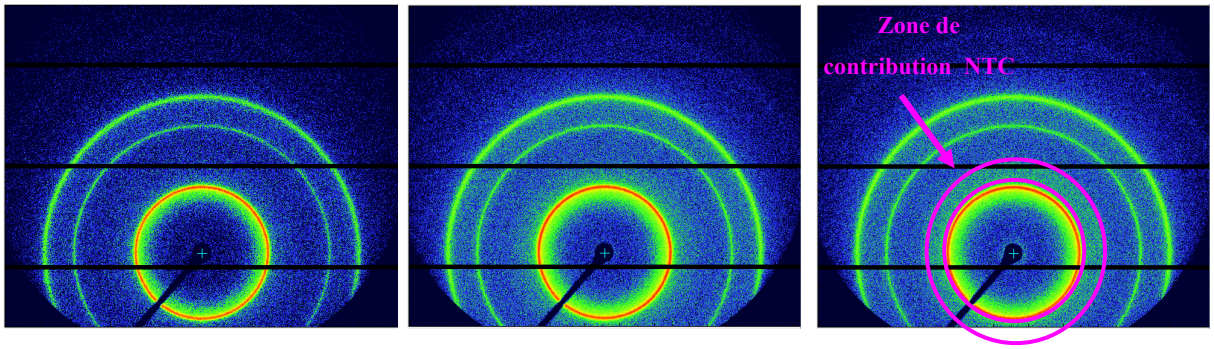


Figure 45. Clichés WAXS des échantillons (de gauche à droite) : 0,1 wt% - 5 wt% - 20 wt%.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice polymère a été contrôlée par microscopie électronique à balayage. La Figure 46 montre les images de microscopie des coupes transversales, réalisées par cryofracture, des composites à 0,2 wt% (a-b), 2 wt% (c-d), 5 wt% (e-f) et 10 wt% (g-h) de nanotubes à deux grandissements différents.

Pour les très faibles fractions (a-b), les nanotubes de carbones sont présents de manière isolés, bien dispersés. Lorsque les fractions de charges augmentent (c-f), les tubes sont majoritairement isolés mais on remarque la présence d'agglomérats, eux-mêmes dispersés dans la matrice. Le protocole d'élaboration a permis de rompre la majorité, mais pas l'entièreté, des liaisons van der Waals inter-tubes et de prévenir leur ré-agglomération. Les fractions de charges élevées (g-h) entraînent une répartition homogène des charges dans la matrice, avec une omniprésence des nanotubes dans le composite.

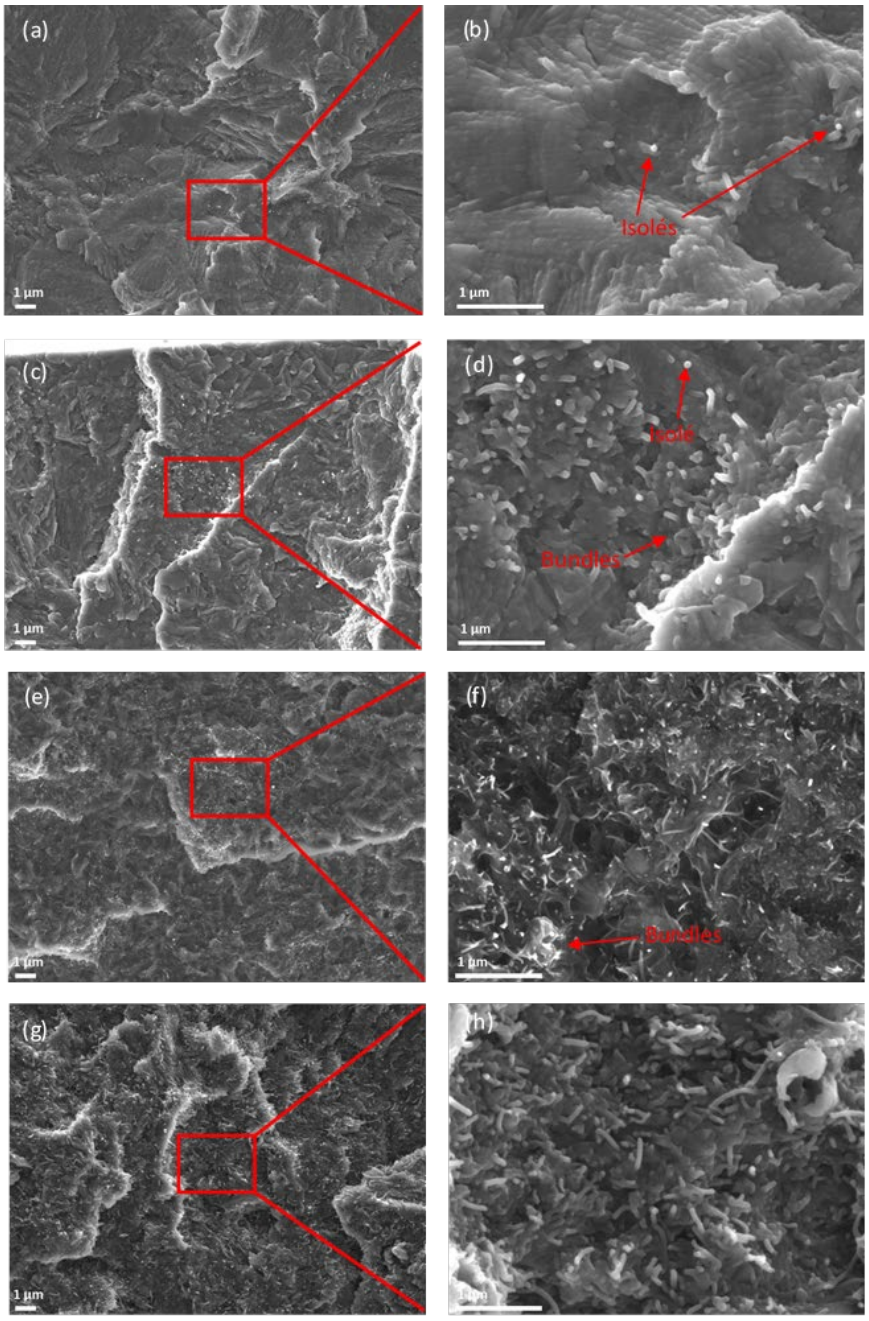


Figure 46. Images MEB des sections transversales d'échantillons MCNTi/P(VDF-co-TrFE) cryofracturés : a-b) 0,2 wt%, c-d) 2 wt%, e-f) 5 wt% & g-h) 10 wt%.

II.4. Analyses de la dégradation thermique

Lors du protocole d'élaboration, de nombreuses sources d'incertitudes sont possibles (équipements, imprécisions expérimentales, erreurs de manipulation), ce qui peut entraîner un écart entre les masses expérimentales et théoriques de nanotubes de carbone dans la matrice copolymère. Dans le but de contrôler et de déterminer la quantité précise de nanotubes de carbone présente dans les échantillons, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées.

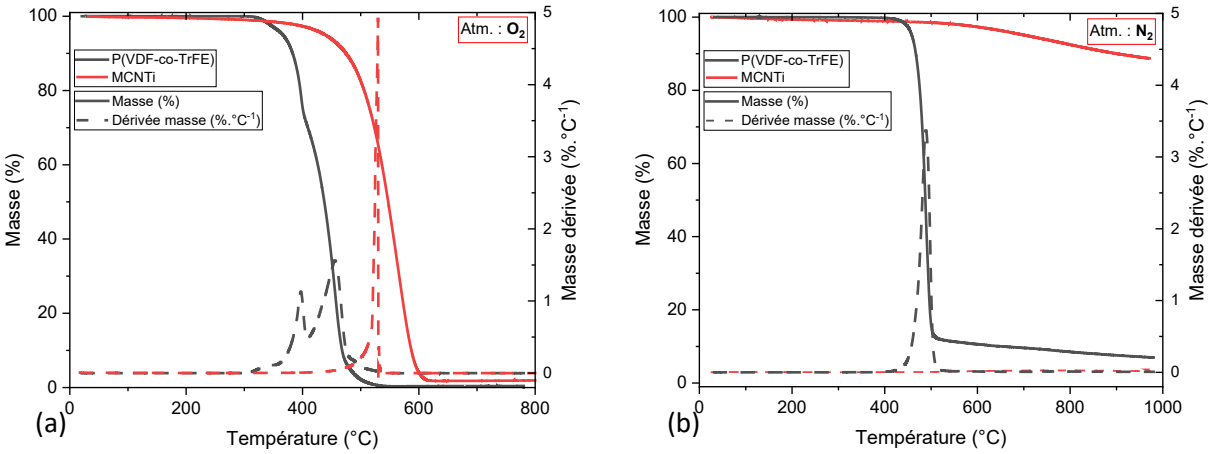


Figure 47. Thermogrammes ATG obtenus sur les produits (MCNTi et P(VDF-co-TrFE)) sous (a) atmosphère oxydante (O_2) et (b) atmosphère inerte (N_2).

La Figure 47.a montre les thermogrammes obtenus pour le copolymère ayant subi le cycle d'élaboration des échantillons et les MCNTi, sous atmosphère oxydante. Sur les thermogrammes du copolymère, aucune perte de masse n'est observée avant 200°C ce qui montre l'absence de traces de solvant DMF ($T_{ébullition}$ = 153°C) dans nos échantillons. La température d'oxydation (maximale de la dérivée) pour le copolymère se situe autour de 450°C mais sa température de fin de dégradation est à 530°C. Les températures de dégradation du copolymère, entre 400 et 500°C, sont caractéristiques des scissions de chaînes dans le P(VDF-co-TrFE)[255]. Cependant, la température de fin de dégradation est un peu élevée (> 500°C). Le protocole d'élaboration, qui modifie la structure du copolymère, semble aussi modifier son comportement de dégradation. La courbe de décomposition des nanotubes de carbone est similaire aux données de la littérature[256]. Une légère perte de masse est observée aux alentours de 300°C qui correspond à la décomposition des impuretés de surface ou des espèces carbonées amorphes résiduelles. Ensuite, la forte perte de masse autour de 500°C est caractéristique de la dégradation des multifeuillets des nanotubes de carbone. Leur température d'oxydation est ici estimée à 510°C, conforme à l'intervalle de 450 à 600°C énoncé dans la littérature[256].

Les dérivées de perte de masse montrent que les nanotubes de carbone et le copolymère se dégradent simultanément autour de 500°C. Ce phénomène rend donc impossible la quantification précise de la fraction de nanotubes de carbone présent dans nos composites. L'étude de la masse volumique des composites (voir partie IV) peut être une alternative afin de déterminer la quantité réelle de charges. En connaissant les masses volumiques du copolymère et des nanotubes de carbone, il est possible d'établir une relation reliant la masse volumique expérimentale d'un échantillon chargé en nanotubes à la fraction volumique réelle de ces derniers.

Sous atmosphère inerte N_2 (Figure 47.b), les profils de thermogrammes observés sont différents. Pour le P(VDF-co-TrFE), une forte dégradation est observée entre 400°C et 500°C,

similairement aux phénomènes observés sous atmosphère oxydante. Cependant, le copolymère ne se dégrade pas entièrement et un pseudo plateau, légèrement décroissant, apparaît. Le copolymère n'est pas totalement dégradé pour des températures supérieures à 900°C. L'atmosphère azoté (inerte) ne permet pas la décomposition totale des chaînes polymères car il n'y a pas de possibilité de combustion ou d'oxydation ; la dégradation thermique rompt seulement les chaînes polymériques pour créer des fragments de chaînes ou des gaz. Pour les mêmes raisons, cette atmosphère ne permet pas non plus la décomposition des structures carbonées des nanotubes de carbone. Leur masse résiduelle est supérieure à 80% à 900°C. Les essais sous atmosphère inerte ne sont pas non plus envisageables pour déterminer la fraction de nanotubes réelle.

II.5. Essais mécaniques

Compte tenu de l'application potentielle de ces composites dans des dispositifs flexibles de récupération d'énergie, il semble pertinent d'étudier leurs propriétés mécaniques. Afin d'évaluer l'influence des nanotubes de carbone sur ces propriétés mécaniques, des essais de traction ont été réalisés. Les courbes contrainte-déformation sont présentées sur la Figure 48 en fonction de la fraction massique en nanotubes des échantillons.

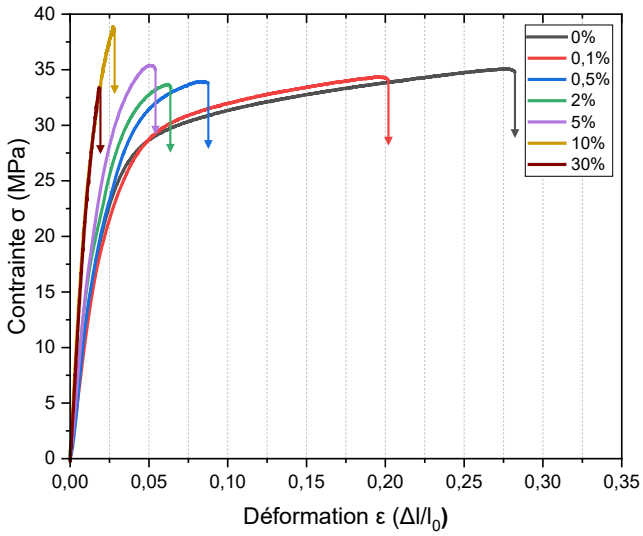


Figure 48. Courbes contrainte-déformation superposées pour les composites MCNTi/P(VDF-co-TrFE).

La Figure 48 met en évidence l'influence de l'ajout de nanotubes de carbone dans la matrice polymère. L'allongement à la rupture est diminué, la contrainte à la rupture semble quasi-constante et le module d'Young paraît augmenté. Les composites se comportent comme un polymère thermoplastique : une région de déformation élastique suivie d'une déformation plastique (hormis pour les composites à 10 et 30 wt%). Les valeurs numériques extraites de ces courbes sont présentées dans le Tableau 20 ci-dessous.

Tableau 20. Propriétés mécaniques des composites MCNTi/P(VDF-co-TrFE) chargés de 0 à 30 wt%, mesurées à température ambiante.

Fraction de MCNTi (wt%)	Module de Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
0	1111 ± 34	34,8 ± 1,7	28,1 ± 0,7
0,1	1160 ± 31	33,9 ± 1,3	20,5 ± 3,0
0,5	1290 ± 30	33,9 ± 1,6	8,9 ± 2,2
2	1396 ± 29	32,1 ± 3,6	6,5 ± 2,3
5	1489 ± 50	35,4 ± 1,8	5,3 ± 0,7
10	2310 ± 77	37,9 ± 0,9	2,7 ± 0,5
30	2470 ± 89	33,4 ± 2,5	2,8 ± 0,2

Premièrement, le module de Young des composites augmente avec la fraction de nanotubes de carbone. Cette augmentation peut être premièrement due à une rigidification de la matrice polymère entraînée par l'ajout de ces charges[253,257]. De plus, cette amélioration peut aussi résulter d'un transfert de charge efficient entre les nanotubes de carbone et la matrice polymère[258,259]. Ce phénomène a été observé pour des composites à matrice fluorée (PVDF), pour des fractions de nanotubes inférieures au seuil de percolation[260]. Lorsque ce seuil est dépassé, la probabilité de présence d'interfaces tubes-tubes, de défauts, de vides ou d'agglomérats de tubes est augmentée. Ces défauts peuvent limiter l'efficience du transfert de charge ou concentrer les contraintes, qui peuvent mener à des fissures. Cependant, dans cette étude, le module de Young augmente avec la fraction de nanotubes, ce qui pourrait être témoin d'une bonne adhésion interfaciale (transfert de charge efficace) ainsi qu'une bonne dispersion des nanotubes.

L'allongement à la rupture est fortement diminué par l'ajout de nanotubes de carbone (de 40% à 2,7% avec seulement 10 wt%). Leur surface spécifique élevée empêche la mobilité moléculaire du polymère, limitant sa capacité à se déformer plastiquement et rendant le composite plus fragile. Une étude par simulation a montré qu'à des taux de déformation identiques, le nombre de "fractures structurelles" (zones de rupture interne) augmente avec la proportion de nanotubes, ce qui pourrait également expliquer l'apparition d'un comportement plus fragile[261]. Cependant, il est important de noter que, dans cette étude, les matériaux composites gardent le comportement ductile provenant de la matrice polymère jusqu'à des fractions de nanotubes égales à 5 wt%.

Des études en microscopie auraient pu être intéressantes afin d'étudier les mécanismes de rupture (pull-out, soit l'extraction, ou scission des nanotubes par exemple).

II.6. Propriétés de conduction électrique

Afin de discriminer les composites piézoélectriques, non-conducteurs électriques, des composites thermoélectriques, conducteurs, l'évolution de la conductivité électrique est reportée en fonction de la teneur en nanotubes de carbone. Les conductivités électriques volumiques σ_{DC} ont ainsi été calculées à partir des mesures réalisées en spectroscopie diélectrique dynamique, en appliquant la loi de Jonscher, sur les échantillons épais (disques de diamètre 13 mm et d'épaisseur 500 µm). σ_{DC} représente la conductivité en courant continu, indépendante de la fréquence et extrapolée à fréquence nulle. Ces valeurs, obtenues à température ambiante, sont présentées en fonction de la fraction volumique en nanotubes de carbone sur la Figure 49.

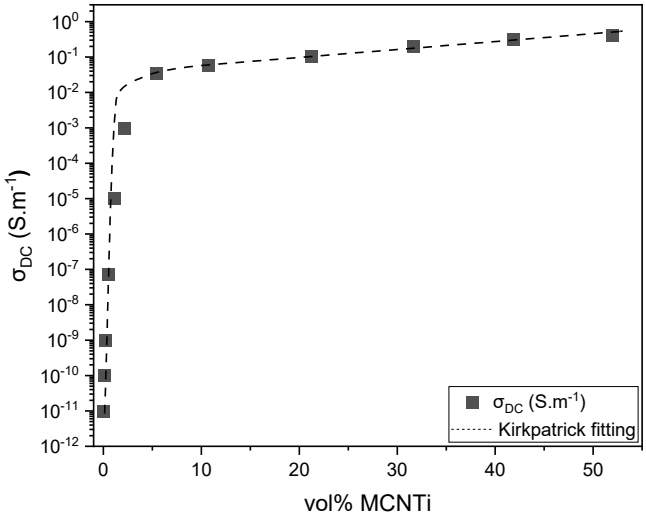


Figure 49. Conductivités électriques volumiques des échantillons en fonction de la fraction volumique en MCNTi, à température ambiante, et ajustées selon la loi de Kirkpatrick.

Les valeurs obtenues pour les faibles fractions en nanotubes de carbone se situent autour de 10^{-11} - 10^{-9} S.m^{-1}, proches de la valeur du copolymère seul (10^{-11} S.m^{-1}), et caractéristiques d'échantillons isolants. Lorsque la fraction de charges augmente, la conductivité électrique augmente aussi, jusqu'à des valeurs situées autour de 10^{-1} S.m^{-1} pour des fractions supérieures à 5 wt%. Ces échantillons deviennent donc électriquement conducteurs. Ces valeurs restent cependant faibles par rapport à celles des métaux ou semi-conducteurs inorganiques (cf. Tableau 6, $\sigma_{Ag} = 10^8$ S.m^{-1} ; $\sigma_{Bi2Te3} = 10^5$ S.m^{-1}). Cependant, dans des conditions identiques (conductivité électrique volumique, spectroscope diélectrique dynamique, composite à matrice polymère isolant), les valeurs présentent dans la littérature des valeurs sont du même ordre de grandeur (10^{-2} à 8 wt% en nanotubes de carbone)[226].

Phénomène de percolation électrique

Un saut de conductivité de 10 ordres de grandeurs est observé entre les échantillons chargés à 0 wt% et 50 wt% en nanotubes de carbone, qui traduit le phénomène de percolation électrique. La fraction en charges conductrices, qui caractérise le passage de l'état isolant à l'état conducteur, est appelée seuil de percolation électrique (ϕ_c). Il est calculé en ajustant la courbe expérimentale de conductivité électrique en fonction de la fraction volumique de charges avec la loi de Kirkpatrick[184]. Le résultat obtenu est de ϕ_c = 0,91 vol%, ce qui équivaut à une fraction massique de 0,84 wt%. Au-dessus de ce seuil, la conductivité est contrôlée par le réseau percolant de charges conductrices et les valeurs de conductivité sont de l'ordre de grandeurs de celles des matériaux semi-conducteurs organiques.

La valeur de l'exposant critique de la percolation, caractéristique de la dimensionnalité du système de conduction, est égale à t = 1. Cette valeur se rapproche le plus d'un réseau de conduction de type 2D selon la théorie de la percolation, qui fait état de valeurs universelles égales à $t_{(2D)}$ = 1,3-1,6 et $t_{(3D)}$ = 2,05 [184]. Expérimentalement, dans le cadre de composites à base de nanotubes de carbone, ces valeurs d'exposant peuvent observer une grande disparité (de 0,7 à plus de 6) due à la complexité des phénomènes de transport[262]. Afin de le vérifier, la Figure 50 représente logσ_{DC} en fonction de log (ϕ - ϕ_c) (ϕ étant la fraction volumique de charges et ϕ_c le seuil de percolation volumique). Selon la loi de Kirkpatrick, la pente de cette courbe donne directement la valeur de l'exposant critique t.

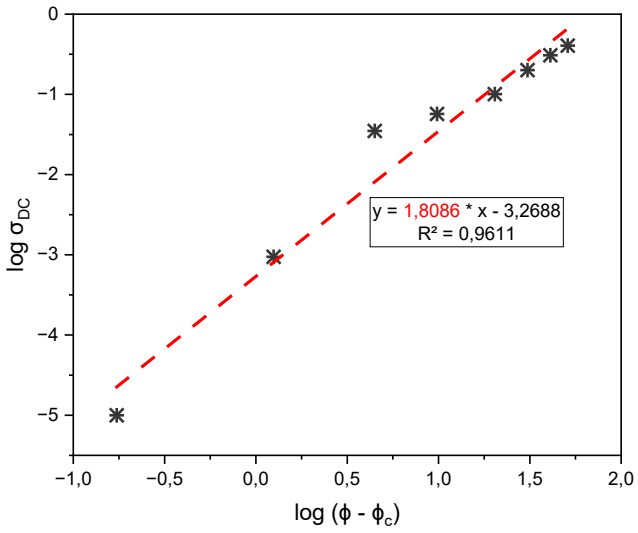


Figure 50. Calcul de l'exposant critique t selon la théorie de la percolation.

L'équation de cette droite nous donne un exposant critique t égal à 1,81. Cette valeur est située entre les valeurs théoriques pour les réseaux de conduction 2D ou 3D. Cette différence peut être expliquée par une contribution du mode de conduction par effet tunnel, observée par Kilbride *et al.* dans des composites à matrice polymère chargés en nanotubes de carbone[263]. La conduction

électrique dans nos composites semble donc être pilotée par un réseau de type 2D avec une contribution de conduction par effet tunnel entre tubes.

L'ajout de nanotubes de carbone dans la matrice P(VDF-co-TrFE) permet donc de rendre l'échantillon conducteur lorsque la fraction volumique de charges est supérieure à 0,91 vol%, avec un réseau de conduction de type 2D.

II.7. Conclusions partielles

L'ajout de nanotubes de carbone multifeuillets dans la matrice copolymère P(VDF-co-TrFE) a une influence sur la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques et électriques. Ces charges impactent la nature des phases cristallines en induisant la phase cristalline défectueuse, tout en diminuant le taux de cristallinité global. De plus, le comportement thermique des échantillons est affecté car les températures caractéristiques (Curie, fusion, cristallisation) sont modifiées. Les analyses morphologiques montrent une bonne dispersion des nanotubes au sein de la matrice, grâce à l'optimisation du protocole d'élaboration. Les fractions réelles de charges n'ont cependant pas pu être déterminées précisément à cause des dégradations simultanées des nanotubes de carbone et de la matrice copolymère. Les nanotubes modifient aussi les propriétés mécaniques : le module d'Young est augmenté mais l'allongement a la rupture est diminué par l'ajout de charges. Enfin, l'incorporation de nanotubes de carbone permet, lorsque le seuil de percolation électrique (ϕ_c = 0,91 vol%) est dépassé, de rendre les composites conducteurs électriques par la formation d'un réseau conducteur, qui semble être de nature 2D.

Dans ce premier chapitre, les échantillons avec une fraction massique de nanotubes inférieure à 0,84 wt% sont isolants électriques, leurs propriétés piézoélectriques seront investiguées. Si cette fraction est supérieure à 0,84 wt%, ils sont conducteurs électriques et leurs propriétés thermoélectriques seront étudiées.

III. Propriétés électroactives des composites

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence des nanotubes de carbone sur les propriétés électroactives de nos matériaux, pour les échantillons électriquement isolants : 0,1 wt%, 0,2 wt% et 0,5 wt%.

III.1. Coefficients piézoélectriques

Les coefficients piézoélectriques n'ont pas pu être déterminés pour les composites à cause de la présence des nanotubes de carbone. En effet, l'étape de polarisation initiale n'a pas été réalisable car les nanotubes diminuent le champ électrique de claquage ($E_{claquage}$ = 50 - 100 kV.cm^{-1}). Leur présence peut induire des défauts (structurels ou chimiques), des phénomènes d'accumulation de charges aux interfaces ou une répartition non-homogène du champ électrique (en le concentrant à leur surface) qui favorisent le claquage diélectrique[264]. Un essai a été réalisé sur un film à 0,1 wt% en MCNTi, avec un champ électrique appliqué de 50 kV.cm^{-1} pendant plusieurs heures dans le but de minimiser le risque de claquage tout en polarisant la matrice copolymère. Cependant, ce champ électrique s'est révélé trop faible pour induire une quelconque polarisation ; le coefficient piézoélectrique résultant mesuré est nul.

Expérimentalement, nous nous focaliserons ici sur les mesures ferroélectriques et diélectriques pour étudier les propriétés électroactives des composites.

III.2. Mesures ferroélectriques

Les courbes ferroélectriques de polarisation en fonction du champ électrique P(E) ont été obtenues pour les échantillons avec une fraction de 0,1 wt% de nanotubes de carbone. Pour des fractions supérieures, des phénomènes similaires à ceux observés lors de la polarisation des composites chargés (claquage diélectrique) ont empêché les mesures.

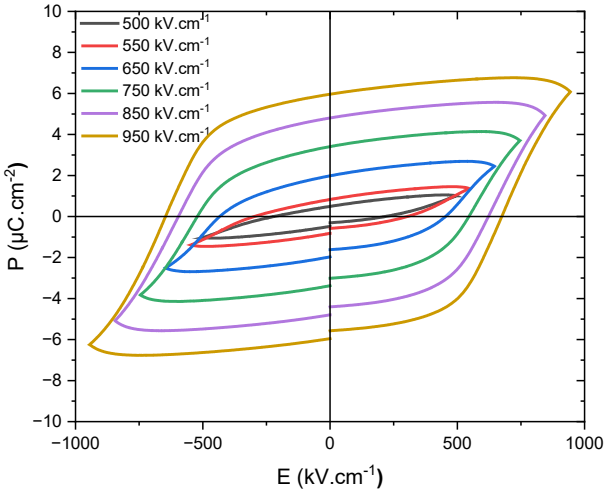


Figure 51. Réponse ferroélectrique de l'échantillon à 0,1wt% MCNTi, en fonction du champ électrique appliqué.

La Figure 51 montre les cycles d'hystérésis obtenus en fonction du champ électrique E appliqué. Le champ maximal est ici de 950 kV.cm^{-1} ; au-dessus, l'échantillon subit le phénomène de claquage. Les valeurs obtenues de polarisation rémanente, polarisation de saturation et champ coercitif sont respectivement de (5,44 ± 0,55) µC.cm-^{2}, (6,16 ± 0,61) µC.cm-^{2} et (721,2 ± 25,4) kV.cm^{-1}. Ces valeurs de polarisation sont plus faibles que celles du copolymère seul, malgré un champ électrique appliqué plus important. De plus, le champ coercitif augmente. La Figure 52 confirme ces tendances en comparant, à champ équivalent (750 kV.cm^{-1}), les cycles d'hystérésis des composites à 0 wt% (copolymère seul) et 0,1 wt% en MCNTi.

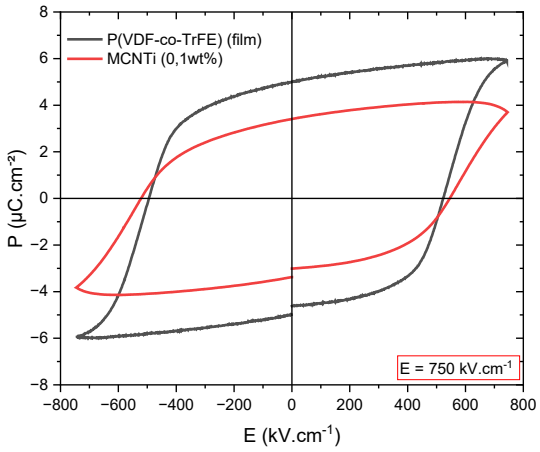


Figure 52. Comparaison des cycles d'hystérésis des échantillons à 0 wt% (P(VDF-co-TrFE)) et à 0,1wt% en MCNTi, à E = 750kV.cm^{-1}

La diminution de phase ferroélectrique avec l'ajout de nanotubes de carbone de 47% à 41%, observée dans la partie II, pourrait être à l'origine de la diminution des propriétés ferroélectriques[265].

La différence observée entre la forme des cycles, avec une fin convexe où la polarisation décroît au champ électrique maximal pour le composite avec les nanotubes de carbone, peut s'expliquer par la présence de courants de fuite provoqués par la haute permittivité des charges[266].

III.3. Mesures diélectriques

Des mesures diélectriques ont été effectuées sur tous les échantillons considérés isolants électriques : 0,1 wt%, 0,2 wt% et 0,5 wt%. Leurs réponses en fonction de la fréquence sont présentées sur la Figure 53.

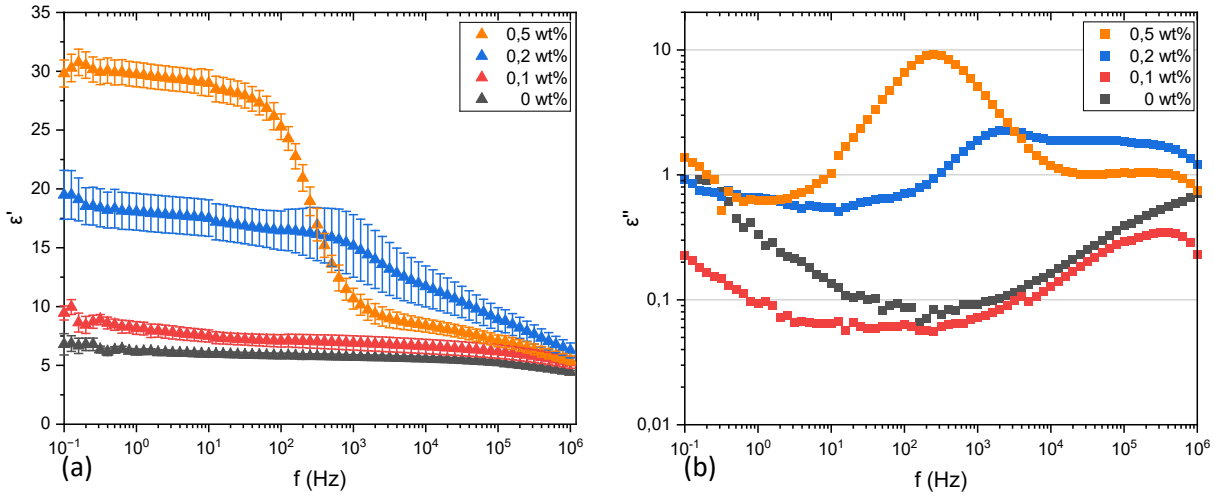


Figure 53. Spectres diélectriques en fonction de la fréquence : (a) pertes diélectriques ; (b) constantes diélectriques

L'ajout des nanotubes de carbone augmente la valeur de constante diélectrique ε' extrapolée à fréquence nulle (Figure 53.a) et modifie le profil de pertes diélectriques ε'' (Figure 53.b).

L'augmentation de ε' était attendue avec l'incorporation de NTC, qui augmentent la quantité de porteurs de charges libres et de porteurs de charges d'espace[267]. Compte-tenu de la différence de permittivité entre la matrice polymère et les nanotubes, des micro-condensateurs peuvent être formés au sein du matériau[268]. Il y a alors une accumulation de charges à l'interface MCNTi-polymère qui induit une forte polarisation interfaciale (très marquée pour le composite à 0,5 wt%)[269]. Ces phénomènes s'observent à basse fréquence (temps de relaxation longs), où la différence de constante diélectrique est la plus élevée ($f = 10^{-1}$ - 10^{1} Hz). À haute fréquence, les porteurs de charges mobiles n'ont pas le temps de se déplacer ou de répondre au champ électrique appliqué, ce qui limite l'augmentation de ε', principalement pilotée par les contributions électroniques et atomiques.

Le profil des pertes diélectriques ε'' est aussi impacté par l'ajout des nanotubes de carbone. Un pic apparaît à hautes fréquences dans le cas de l'échantillon chargé à 0,1 wt%, alors qu'il ne pouvait qu'être deviné à très hautes fréquences dans le cas du copolymère (échantillon à 0 wt%). Ce pic est

attribué à une relaxation diélectrique de type β, caractéristique d'un mouvement local des chaînes macromoléculaires du polymère[52,242]. L'ajout de nanotubes entraîne l'augmentation de l'amplitude de ce pic, et le décale vers les basses fréquences, soit l'augmentation des temps de relaxation (τ_{max} = $1/(2\pi f)$) [267]. Cet effet peut s'expliquer par l'affinité élevée entre les nanotubes de carbone et la matrice polymère, et/ou l'encombrement stérique de ces charges impliquant une réduction des mobilités macromoléculaires locales.

III.4. Lien avec le coefficient piézoélectrique

Les propriétés électroactives (ε et P) peuvent être reliées théoriquement au coefficient piézoélectrique d_{33}. Dans le cas d'un monocristal, la théorie donne une relation linéaire telle que[270] :

$$d_{33} = 2\, Q_{33}\, \varepsilon_3\, P_{s\prime} \qquad \text{Équation 43}$$

où Q_{33} est le coefficient d'électrostriction, ε_3 la permittivité diélectrique ($\varepsilon_3 = \frac{\varepsilon\prime}{\varepsilon_0}$) et $P_{s'}$ la polarisation spontanée du matériau (pour les ferroélectriques, $P_{s'} = P_r + \varepsilon E$).

Dans le cas des matériaux polymères ferroélectriques, de structure semi-cristalline, d'autres phénomènes peuvent être mis en jeu (relaxations, mobilités, etc). Toutefois, Furukawa et Seo ont démontré expérimentalement la validité de ce modèle sur des polymères fluorés (PVDF et P(VDF-co-TrFE)), en comparant les valeurs de d_{33}, expérimentales et calculées à partir de l'Équation 43[271], en négligeant la contribution "εE" dans la polarisation spontanée. L'Équation 43 devient alors :

$$d_{33} = 2\, Q_{33}\, \varepsilon_3\, P_r \qquad \text{Équation 44}$$

Dans le cas de composites à matrice polymère fluorée, Zeng *et al.* ont aussi démontré expérimentalement la dépendance du coefficient piézoélectrique à la polarisation rémanente et à la constante diélectrique[272]. Dans cette étude, le coefficient d'électrostriction n'est pas mesuré. Cependant, plusieurs études ont montré que l'ajout de petites quantités de nanotubes de carbone dans des matrices polymères l'augmentait[273,274]. Nous pouvons donc supposer la validité de ce modèle théorique pour les échantillons MCNTi/P(VDF-co-TrFE) de cette étude : d_{33} est directement proportionnel à ε' et P_r.

Les mesures expérimentales sur le composite à 0,1 wt% ont montré une augmentation de la constante diélectrique et une diminution de la polarisation rémanente. Afin d'étudier leur influence sur le coefficient piézoélectrique théorique, le rapport $\frac{d_{33}(X\%)}{d_{33}(0\%)}$, où X représente la fraction de nanotubes de carbone des échantillons considérés, sera utilisé. Il permet de s'affranchir de la permittivité du vide ε_0 et de Q_{33}, supposé constant (théoriquement, il peut augmenter). Pour les

mêmes raisons que celles décrites précédemment, les valeurs de polarisations rémanentes n'ont pas été mesurées pour les échantillons à 0,2 wt% et 0,5 wt%. En supposant une diminution linéaire en fonction de la fraction en nanotubes de carbone, à partir de la Figure 52, les valeurs obtenues sont respectivement de 5,3 µC.cm^{-2} et 4,88 µC.cm^{-2} pour 0,2 wt% et 0,5 wt%. Les valeurs numériques, mesurées et calculées, sont synthétisées dans le Tableau 21.

Tableau 21. Constantes diélectriques, polarisations rémanentes et rapport des coefficients piézoélectriques (calculés) en fonction de la fraction de nanotubes de carbone.

Fraction de nanotubes	**ε' (à f=10^{-1} Hz)**	**P_r (µC.cm^{-2})**	**d_{33}(X%)/d_{33}(0%)**
0 wt% (Copolymère)	6,8	5,58	1
0,1 wt%	9,5	5,44	1,4
0,2 wt%	19,5	5,30 (calc.)	2,7
0,5 wt%	30,3	4,88 (calc.)	3,9

Les valeurs obtenues sont supérieures à 1 pour le rapport $\frac{d_{33}(X\%)}{d_{33}(0\%)}$, qui augmente en fonction de la fraction de nanotubes de carbone. Les coefficients piézoélectriques calculés des composites sont donc supérieurs à celui du copolymère seul. La diminution supposée de polarisation rémanente est compensée par la forte augmentation de constante diélectrique. Des phénomènes plus complexes pourraient être pris en considération mais l'évolution semble nette. Le coefficient piézoélectrique des composites est théoriquement augmenté par l'ajout de nanotubes de carbone au sein de la matrice copolymère.

IV. Propriétés thermoélectriques

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la fraction de nanotubes de carbone sur les propriétés thermoélectriques des échantillons. Pour cela, les conductivités électrique (déterminées dans la partie II) et thermique ainsi que le coefficient Seebeck ont été mesurés, afin de calculer la figure de mérite thermoélectrique ZT.

IV.1. Conductivité thermique

Les valeurs de conductivité thermique (κ) des échantillons ont été calculées à partir des mesures de la capacité calorifique (C_p), de la masse volumique (ρ) et de la diffusivité thermique (α) en appliquant la relation décrite dans le second chapitre $\kappa = C_p \rho \alpha$. Ces trois paramètres sont répertoriés dans le Tableau 22.

Tableau 22. Valeurs de C_p, α, ρ et κ pour les échantillons MCNTi/P(VDF-co-TrFE).

Fraction de MCNTi (wt%)	C_p ($J.g^{-1}.°C^{-1}$)	α ($mm^2.s^{-1}$)	ρ ($g.cm^{-3}$)	κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
0	1,110	0,097	1,883	0,20
0,1	1,003	0,098	1,876	0,18
0,2	0,985	0,101	1,875	0,19
0,5	0,981	0,106	1,875	0,19
1	0,982	0,125	1,874	0,23
2	0,976	0,141	1,872	0,26
5	0,943	0,146	1,869	0,26
10	0,942	0,204	1,861	0,36
20	0,919	0,248	1,845	0,42
30	0,843	0,339	1,830	0,53
40	0,833	0,454	1,817	0,69
50	0,819	0,499	1,799	0,72

L'augmentation de la diffusivité thermique avec l'ajout de nanotubes de carbone, bons conducteurs thermiques intrinsèques, était prévisible. En effet, ils peuvent former des canaux de conduction thermique qui facilitent le transfert de chaleur au sein du composite. Une élévation plus importante de la température entre les deux faces de l'échantillon est observée, ce qui conduit à une augmentation des valeurs de la diffusivité thermique. La valeur de diffusivité thermique mesurée pour le copolymère est similaire à celle observée par Iguchi *et al*. ($\alpha_{(PVDF\text{-}co\text{-}TrFE,\ 80/20)} = 0{,}0934\ mm^2.s^{-1}$)[82].

L'évolution de la densité des composites s'explique par la différence de densité entre le copolymère et les nanotubes de carbone multifeuillets ($\rho_{(PVDF\text{-}co\text{-}TrFE,\ 80/20)} = 1{,}80\text{-}1{,}90\ g.cm^{-3}$ [275] $> \rho_{MWCNT}$).

Compte tenu de la loi de mélange, une diminution de densité est observée avec l'augmentation de la fraction de charges.

Les nanotubes de carbone multifeuillets ont une capacité thermique relativement faible ($C_{p,MWCNT}$ ≈ 0,5-0,7 J.g^{-1}.°C^{-1}) grâce à leur structure ordonnée et leur haut facteur de forme (matériau quasi 1D). Cela limite les degrés de liberté de vibration et diminue leur capacité à emmagasiner de la chaleur. Par ailleurs, la matrice copolymère a une capacité thermique plus élevée ($C_{p,(PVDF\text{-}co\text{-}TrFE,\ 80/20)}$ = 1,092 J.g^{-1}.°C^{-1}). Cela s'explique principalement par le désordre et la nature des liaisons qui permettent d'emmagasiner plus de chaleur qu'une structure rigide et parfaitement cristalline (les nanotubes de carbone par exemple).

Une fois ces trois paramètres obtenus, les conductivités thermiques ont pu être calculées et sont présentées sur la Figure 54 en fonction de la fraction en MCNTi.

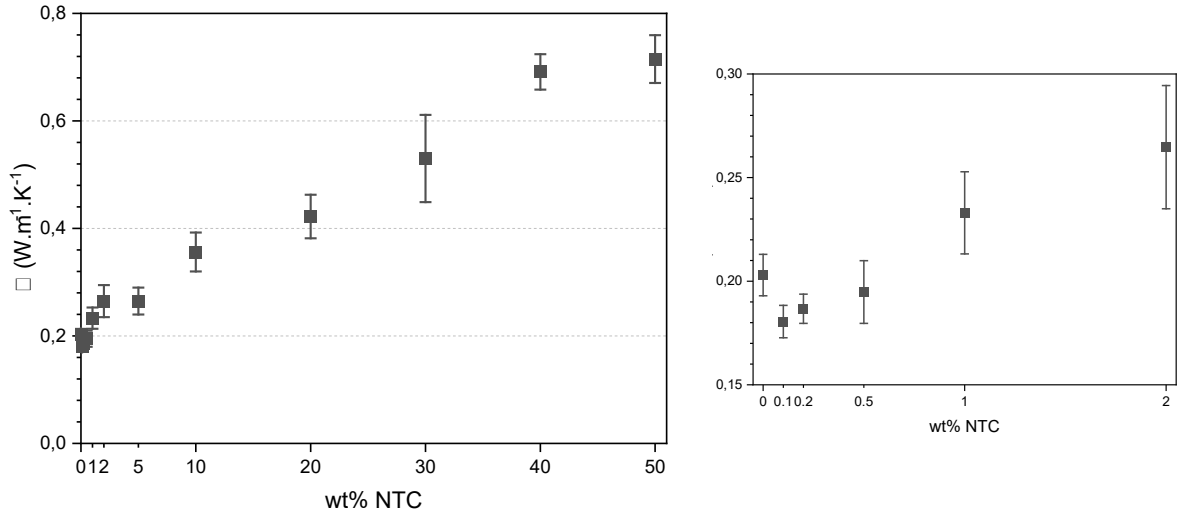


Figure 54. Valeurs de conductivité thermique des composites en fonction de la fraction massique en MCNTi. Zoom sur les faibles pourcentages (0-2 wt%).

Compte-tenu des barres d'erreurs, une augmentation linéaire de la conductivité thermique est observée en fonction de fraction de nanotubes de carbone. La valeur mesurée pour l'échantillon à 0 wt% est de 0,20 W.m^{-1}.K^{-1}. Cette valeur est légèrement supérieure à celle reportée dans la littérature pour le copolymère (0,169 W.m^{-1}.K^{-1})[29]. La valeur maximale est de 0,72 W.m^{-1}.K^{-1}, obtenue pour le matériau composite contenant le plus de MCNTi (50 wt%). Les valeurs sont en adéquation avec celles reportées dans la littérature pour des composites NTC/matrice polymère (0,1-0,9 W.m^{-1}.K^{-1})[202, 210,4,226].

En extrapolant nos valeurs grâce à une droite linéaire, la valeur obtenue pour 100% de nanotubes de carbone serait de 1,13 W.m^{-1}.K^{-1}. Elle reste faible parmi l'ensemble des valeurs reportées dans la littérature pour les MWCNT, isolés ou en agglomérats (de 0,1 à 3000 W.m^{-1}.K^{-1}), mettant en évidence l'influence de la matrice polymère et des interfaces. Dans des matériaux composites semi-conducteurs, les mécanismes de conduction thermique sont dus à une contribution du réseau

(phonons) et des porteurs de charges (trous ou électrons). La loi de Wiedemann-Frantz permet d'estimer la contribution des porteurs de charges en, dans les métaux, reliant la conductivité électrique et la conductivité thermique due aux électrons (κ_e), à une température T donnée, par l'Équation 21 ($\kappa_e = L\sigma T$, avec $L = 2{,}44.10^{-8}$ V^2K^{-2} la constante de Lorentz). Pour l'échantillon à 50 wt%, avec σ (50 wt%) = 0,405 $S.m^{-1}$, cette loi donne $\kappa_e = 2{,}96.10^{-6}$ $W.m^{-1}.K^{-1}$. La contribution des porteurs de charge majoritaires dans la conductivité thermique est négligeable. La conductivité thermique est donc majoritairement pilotée par la contribution des phonons ce qui explique les faibles valeurs obtenues (< 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Dans des composites, le transport thermique est limité par la présence d'interfaces de contacts nanocharges-nanocharges et nanocharges-polymère, générant respectivement des résistances de contact et des résistances interfaciales de type Kapitza[276]. Elles augmentent la diffusion de phonons aux interfaces, réduisant le libre parcours moyen des phonons dans le matériau, et donc limitent l'augmentation de conductivité thermique (Équation 22).

L'utilisation de composites entraîne la présence d'interfaces qui sont bénéfiques en thermoélectricité car elles limitent fortement l'augmentation de la conductivité thermique (inversement proportionnelle à la figure de mérite). Ceci est maintenu même à des fractions élevées de nanotubes, pour lesquelles la conductivité électrique est maximale.

Étude de la fraction de nanotubes de carbone réelle à partir de la densité

La densité permet de convertir les fractions de charges massiques en fractions volumiques, souvent utilisés dans l'étude des modèles physiques théoriques, à l'image du seuil de percolation électrique.

$$\Phi_{\mathrm{MCNTi}} = \frac{\rho_{\mathrm{composite}}}{\rho_{\mathrm{MCNTi}}} . w_{\mathrm{MCNTi}} \qquad \text{Équation 45}$$

avec ϕ_{MCNTi} la fraction volumique en nanotubes de carbone, w_{MCNTi} la fraction massique, ρ_{MCNTi} leur densité et $\rho_{composite}$ la densité des échantillons composites.

De plus, l'étude de la densité permet aussi de relier la densité du composite mesurée expérimentalement ($\rho_{composite}$) aux densités de la matrice copolymère ($\rho_{P(VDF\text{-}co\text{-}TrFE)}$) et des nanotubes de carbone (ρ_{MCNTi}) ainsi que leur fraction massique (w_{MCNTi}) via l'Équation 46.

$$\frac{1}{\rho_{composite}} = w_{MCNTi}\left(\frac{1}{\rho_{MCNTi}} - \frac{1}{\rho_{P(VDF-co-TrFE)}}\right) + \frac{1}{\rho_{P(VDF-co-TrFE)}} \qquad \text{Équation 46}$$

La courbe $\frac{1}{\rho_{composite}} = f(w_{MCNTi})$ doit suivre une évolution linéaire, de coefficient directeur $\left(\frac{1}{\rho_{MCNTi}} - \frac{1}{\rho_{P(VDF-co-TrFE)}}\right)$ et d'interception en abscisse égale à $\frac{1}{\rho_{P(VDF-co-TrFE)}}$. La Figure 55 présente

cette courbe pour les composites chargés en MCNTi, en prenant comme fractions massiques celles théoriques, et en excluant le point expérimental du copolymère seul (échantillon à 0 wt%).

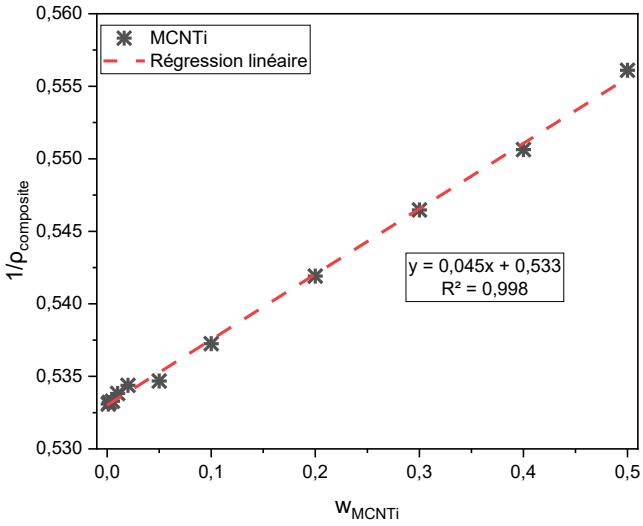


Figure 55. Tracé de $\frac{1}{\rho_{composite}} = f(w_{MCNTi})$ afin de déterminer les masses volumiques expérimentales.

La courbe obtenue est bien une droite et la régression linéaire permet de déduire les densités expérimentales $\rho_{P(VDF\text{-}co\text{-}TrFE)}$ = 1,876 g.cm^{-3} et ρ_{MCNTi} = 1,730 g.cm^{-3}. Ces valeurs sont en accord avec la littérature pour le copolymère[275] et les nanotubes de carbone multifeuillets[277].

Les Équation 45 et Équation 46 permettent d'obtenir les valeurs de fractions de nanotubes, expérimentales, massiques (w^{exp}_{MCNTi}) et volumiques (ϕ^{exp}_{MCNTi}), respectivement. Elles sont répertoriées dans le Tableau 23, et comparées aux valeurs théoriques (w_{MCNTi}).

Tableau 23. Pourcentages de nanotubes théoriques et réels (expérimentaux, calculés).

w_{MCNTi} (%)	w^{exp}_{MCNTi} (%)	ϕ^{exp}_{MCNTi} (%)
0	-	-
0,1	0,095 ± 0,08	0,102 ± 0,08
0,2	0,235 ± 0,08	0,255 ± 0,09
0,5	0,530 ± 0,15	0,575 ± 0,16
1	1,72 ± 0,31	1,86 ± 0,33
2	2,69 ± 1,1	2,91 ± 1,1
5	4,71 ± 0,41	5,09 ± 0,43
10	9,33 ± 1,5	10,1 ± 1,7
20	19,7 ± 2,3	21,0 ± 2,4
30	29,8 ± 2,1	31,6 ± 2,2
40	39,0 ± 3,6	41,0 ± 4,0
50	51,3 ± 2,6	53,3 ± 2,9

Le Tableau 23 nous montre que les pourcentages de nanotubes de carbone expérimentaux massiques correspondent, moyennant les erreurs, aux pourcentages théoriques et initialement utilisés dans le protocole d'élaboration. Les incertitudes calculées ici prennent en compte seulement la méthode de calcul utilisée et la reproductibilité sur plusieurs échantillons mais ne considèrent pas les incertitudes expérimentales (pesées, transferts de produits, etc).

IV.2. Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck a été mesuré perpendiculairement à la surface avec un gradient de température appliqué à travers le volume. Les valeurs sont reportées, en fonction de la fraction en MCNTi, sur la Figure 56.

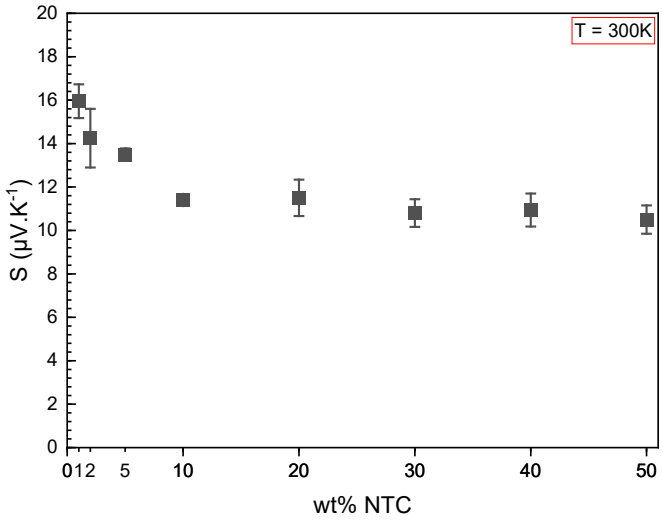


Figure 56. Valeurs de coefficients Seebeck en fonction de la fraction massique de MCNTi.

Premièrement, les coefficients Seebeck S mesurés sont tous positifs : la majorité des porteurs de charges sont donc des trous (h^+). Les échantillons se comportent donc comme des semi-conducteurs de type p, comportement largement reporté pour les composites à base de nanotubes de carbone multifeuillets non-fonctionnalisés[4,226,203].

Le maximum est atteint pour les échantillons faiblement chargés ($S_{1\ wt\%}$ = 15,7 µV.K^{-1}) suivi d'une décroissance jusqu'aux échantillons fortement chargés ($S_{50\ wt\%}$ = 10,5 µV.K^{-1}). La diminution du coefficient Seebeck lorsque la fraction de NTC augmente rejoint la théorie et les observations effectuées en thermoélectricité[278,4]. Ce coefficient est principalement relié aux phénomènes électroniques proches du niveau de Fermi et est inversement proportionnel à la concentration de porteurs de charges. Ces derniers étant uniquement amenés par les nanotubes, si la fraction de nanotubes augmente, leur concentration augmente et le coefficient Seebeck diminue logiquement.

Les valeurs obtenues, entre 10 et 20 $\mu V.K^{-1}$, correspondent à celles reportées dans la littérature pour les composites avec une matrice polymère isolant électrique (sans contribution théorique sur le Seebeck) chargée en nanotubes de carbone multifeuillets (6-40 $\mu V.K^{-1}$) [4,202,203,226].

L'ajout de MCNTi dans cette matrice polymère piézoélectrique permet d'induire des propriétés thermoélectriques à l'échantillon, avec des valeurs de coefficients Seebeck faibles mais non-nulles et cohérentes avec la littérature.

IV.3. Propriétés électriques surfaciques

L'étude précédente de la conductivité électrique a montré que l'utilisation de nanotubes de carbone, à des fractions suffisamment élevées, permet de rendre les échantillons conducteurs électriques. Les valeurs de ces conductivités électriques volumiques, mesurées dans l'épaisseur des échantillons par spectroscopie diélectrique dynamique, plafonnent entre 0,1 et 1 $S.m^{-1}$ pour les composites contenant de 5 wt% à 50 wt% de nanotubes de carbone. L'anisotropie des propriétés électriques est un phénomène largement reporté dans les composites nanotubes de carbone/polymères[4,227,279]. Afin de vérifier son éventuelle manifestation, les propriétés électriques surfaciques, dans le plan, des échantillons ont été mesurées par la méthode des 4-pointes colinéaires, sur les disques épais. Les résistivités surfaciques R_s, dont l'unité normée est le $\Omega.\square^{-1}$, ont ainsi été obtenues. Les valeurs sont reportées, en fonction de la fraction de MCNTi, sur la Figure 57. Pour réduire les résistances de contact, des dépôts de laque d'Argent ont été réalisés sur la surface des échantillons, spécifiquement aux endroits de contact avec les pointes. Logiquement, les échantillons "isolants" (de 0 à 0,5 wt%) n'ont pas pu être mesurés.

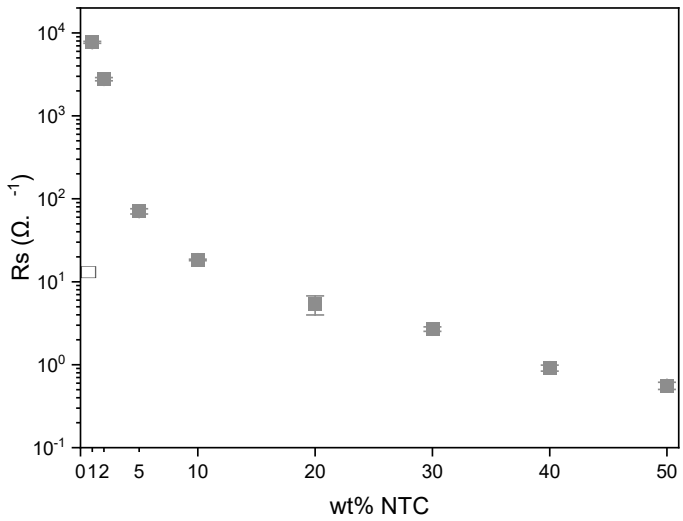


Figure 57. Résistivités surfaciques en fonction de la fraction massique de MCNTi.

À l'image des comportements observés pour les résistivités électriques volumiques, la résistance surfacique diminue lorsque la fraction de charges conductrices augmente. La valeur minimale obtenue, pour le pourcentage maximal de 50%, est de $R_{s\,(50\%)} = 5{,}5.10^{-1}$ Ω. □ $^{-1}$. Des valeurs d'ordre de grandeurs similaires (10^0 – 10^4 Ω. □ $^{-1}$) sont reportées dans la littérature pour des composites à matrice polymère chargés en nanotubes de carbone [280].

Dans le cas de matériaux isotropes aux dimensions finies et peu épais, les Équation 31 et Équation 35 permettent de convertir la résistance surfacique en conductivité électrique dans le plan σ_S. Les valeurs de σ_S sont reportées en fonction de la fraction de nanotubes, et comparées aux valeurs de conductivités volumiques σ_{DC} sur la Figure 58. Compte tenu de l'absence de connaissance précise de la profondeur exacte d'échantillon pour laquelle les lignes de courant se forment entre les pointes, il est possible de remettre en cause la validité de ce calcul. Cependant, au sein de notre groupe de recherche[247], il a été montré, sur des composites similaires à matrice PLA, que la conductivité électrique σ_S, calculée à partir de mesures 4-pointes sur des échantillons épais similaires (e = 500 µm, ϕ = 13 mm), est égale à celle mesurée pour des films minces (e = 10 µm) avec un appareil commercial (TFA, Linseis®) utilisant la méthode de Van Der Pauw.

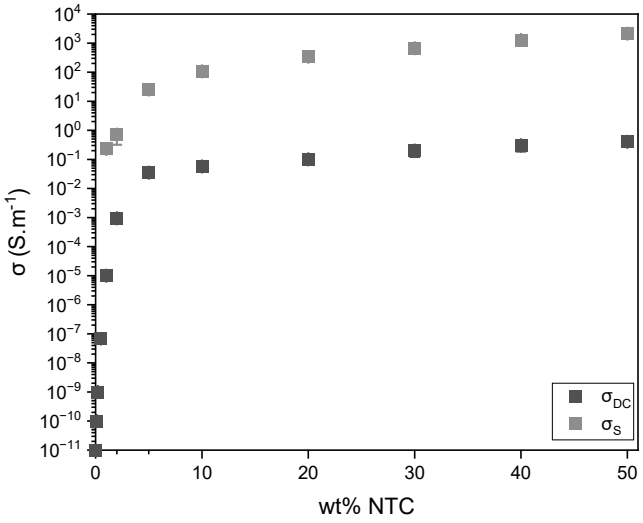


Figure 58. Comparaison des conductivités électriques de surface σ_S (en gris) et en volume σ_{DC} (en noir).

Les conductivités surfaciques σ_S calculées sont largement supérieures aux conductivités volumiques σ_{DC} mesurées à travers l'échantillon, d'un facteur 10^3 à 10^4. Cela tend à montrer que la conductivité électrique est largement anisotrope dans les échantillons épais. Ces résultats semblent en accord avec l'étude réalisée précédemment sur le réseau de conduction préférentiellement en 2D, ainsi qu'avec les observations faites dans la littérature. En effet, Kunz *et al.* obtiennent des conductivités dans le plan 10 à 1000 fois supérieures à celles dans le volume, sur des composites à matrices polymères (PVDF, PA) et nanocharges carbonés (SW- ou MW-CNT) [227]. Brun *et al.* ont aussi

rapporté dans conductivités électriques dans le plan 10 à 1000 fois supérieures dans des composites similaires[4]. Ainsi, les nanotubes s'organiseraient préférentiellement dans des plans horizontaux lors de l'évaporation du solvant et de la mise en forme des échantillons (thermo-compression ici). De plus, leur conductivité électrique étant plus élevée le long de leur axe longitudinal[281], cette organisation favoriserait une meilleure conductivité électrique, spécialement à la surface des échantillons épais.

Ces valeurs de conductivités électriques surfaciques σ_S, très élevées sont particulièrement intéressantes pour les propriétés thermoélectriques car les valeurs de figure de mérite pourraient en conséquence être multipliées par 10^3-10^4. Cependant, dans cette étude, les figures de mérite résultantes n'ont pu être calculées avec σ_S car il nous était impossible de mesurer S et κ selon l'axe surfacique sur les échantillons épais (axe selon lequel le gradient de température doit être appliqué). Il est important de rappeler ici, que pour être rigoureux, il faut absolument que σ, S et κ soient mesurés dans la même direction afin de calculer ZT.

Pour les applications thermoélectriques, il serait ainsi intéressant de produire des films minces (e < 10 µm). En appliquant le gradient de température dans le plan, les échantillons bénéficieraient ainsi d'une figure de mérite maximisée par la conductivité électrique surfacique σ_S élevée, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck n'étant pas impactés par le changement d'axe de mesure[247].

IV.4. Étude de l'anisotropie électrique

Comme expliqué et observé dans la partie précédente, une différence entre les conductivités volumique et surfacique dans les composites à base de nanotubes de carbone est souvent observée. L'une des justifications avancées est une organisation préférentielle des nanotubes de carbone dans des plans horizontaux, spécifiquement à la surface des composites, qui formeraient un réseau 2D, favorable à la conduction, mesurable, en surface.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, un échantillon très épais (e = 2 cm) à 20 wt% en MCNTi a été élaboré afin de l'étudier par mesures 4-pointes colinéaires. La première idée a été de mesurer les résistances de surface après élaboration (à l'image de nos échantillons "classiques") puis après polissage de la surface (abrasion d'environ 50 µm). Aucune différence significative n'a été observée. La résistance surfacique est donc égale à celle mesurée "dans le volume" (mais toujours parallèlement à la surface). Deux hypothèses ont alors été émises : soit l'effet en surface n'est pas avéré, soit le composite est structuré en "couches", à l'image d'un millefeuille. Après polissage de la surface, une autre couche, où les nanotubes de carbone seraient arrangés de la même manière qu'en surface, aurait alors été mesurée.

Afin d'étudier la "structure" du composite et sa relation avec les phénomènes de conduction électrique, l'échantillon a été sectionné en deux selon l'axe verticale. Des mesures sur la tranche ont donc été possibles afin de caractériser le "volume" de cet échantillon, parallèlement et perpendiculairement à sa surface (voir le schéma sur la Figure 59). Les mesures de résistances "surfaciques" sont reportées sur la Figure 59. Les valeurs affichées sont calculées à partir de la pente de ces droites et des facteurs géométriques à prendre en compte.

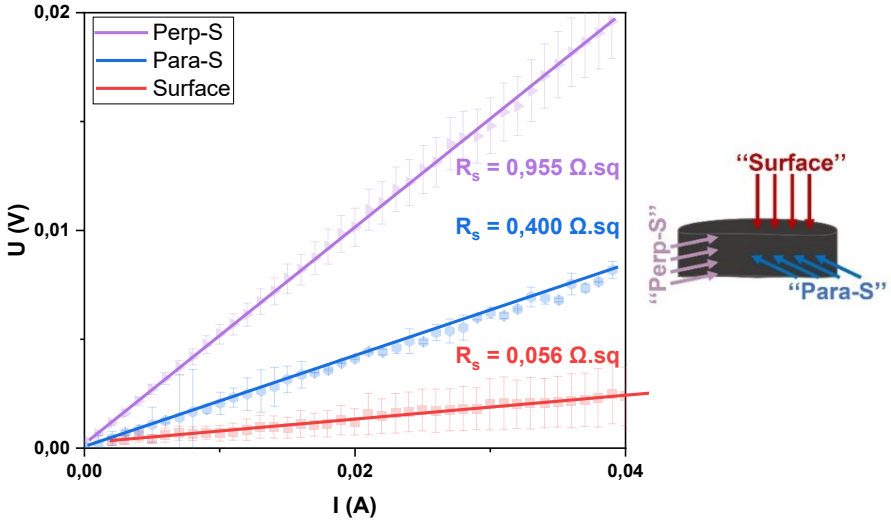


Figure 59. Tension en fonction de l'Intensité, mesurées par la méthode des 4-pointes colinéaires, pour différentes orientations des pointes, à la surface et dans l'épaisseur de l'échantillon.

Comme le montre le schéma, "Surface" représente la résistivité de surface couramment mesurée en méthodes 4-pointes. Ces pointes sont orientées verticalement, perpendiculairement à la surface, pour "Perp-S", qui rend compte des mesures en "volume" de résistances (volume ici faisant écho aux conductivités volumiques mesurées par spectroscopie diélectrique dynamique). Pour finir, "Para-S" est mesurée horizontalement, parallèlement à la surface de l'échantillon, pour comparer la résistance de différents plans horizontaux de nanotubes, empilés parallèlement.

Premièrement, des facteurs de 2,4 entre "Para-S" et "Perp-S" et de 18 entre "Para-S" et "Surface" sont observés. Les résistivités mesurées "dans le plan" ou "en volume" sont très inégales, ce qui tend à prouver la structure "millefeuille" de l'échantillon. La plus faible résistivité, pour les mesures "dans le plan", peut être expliquée par la meilleure conductivité des nanotubes selon leur axe longitudinal qui facilite donc les phénomènes de conduction "dans le plan". La différence observée entre "Para-S" et "Surface" peut être interprétée par la taille des couches supposées (de l'ordre de quelques dizaines de microns) et par le diamètre des pointes utilisées, qui ne permettent pas de mesurer une couche isolée.

Cette étude de cas, bien qu'incomplète, est une première étape dans l'étude des différences observées entre les mesures surfaciques et volumiques de la conductivité électrique. Elle semble aussi

confirmer la nature 2D du réseau de conduction électrique dans nos composites, voire indiquer une forte anisotropie. Des mesures de mobilité électrique par PPMS (Physical Property Measurement System de Quantum Design) des porteurs de charges pourraient être envisagées afin de compléter ces travaux.

IV.5. Figure de mérite

Après la mesure, dans le volume, des trois paramètres σ, κ et S, la figure de mérite ZT a pu être calculée, à température ambiante (300K). Les valeurs sont reportées sur la Figure 60.

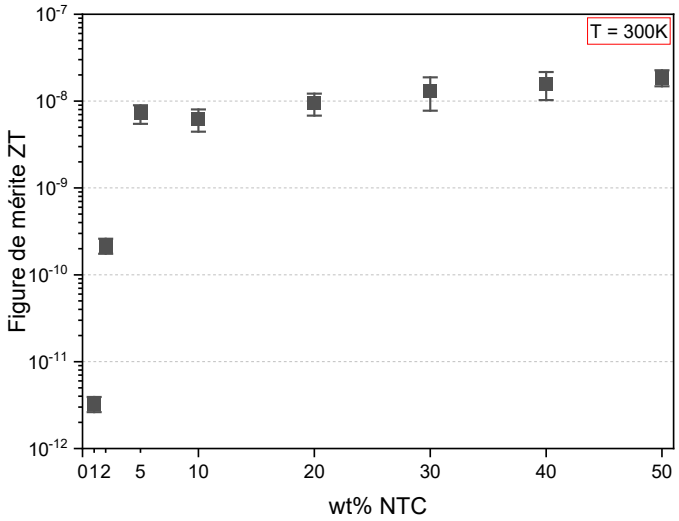


Figure 60. Figure de mérite calculée pour les composites MCNTi/P(VDF-co-TrFE), reportée en fonction de leur fraction massique.

La figure de mérite augmente en fonction de la fraction de nanotubes de carbone. La valeur minimale est obtenue à 1 wt% avec $3{,}30.10^{-12}$ tandis qu'elle est de $1{,}87.10^{-8}$ à 50 wt% (facteur 10^4). La forme de la courbe est très similaire à celle obtenue pour les mesures de conductivité électrique, ce qui semble montrer que celle-ci pilote l'évolution de la figure de mérite dans les composites à matrice polymère isolante. De plus, l'utilisation de nanocomposites permet de décorréler le numérateur de ZT de son dénominateur en permettant une augmentation de la conductivité électrique, grâce à l'ajout de nanotubes de carbone, tout en limitant celle de la conductivité thermique, grâce aux interfaces, et la diminution du coefficient Seebeck. La figure de mérite ZT se retrouve maximisée.

Les valeurs de ZT obtenues dans ce travail sont en adéquation avec celles obtenues par Sun *et al.*[226], Brun *et al.*[4] ou encore Vo Le *et al.*[247] dans une matrice PVDF pour les deux premiers et PLA. Les valeurs de ZT sont respectivement de $7{,}5.10^{-10}$, $2{,}9.10^{-8}$ et $2{,}0.10^{-8}$ pour des composites chargés à 8 wt%, 5 wt% et 20 wt% en nanotubes de carbone. Cependant, il peut être difficile de comparer les

valeurs avec la littérature car les conductivités électriques utilisées sont la plupart du temps surfaciques, donc bien supérieures, comme observé dans la partie précédente.

Un plateau est observé autour de 10^{-8} pour des fractions de nanotubes supérieures à 5 wt%. Ainsi, l'utilisation d'une faible quantité de charges confère des propriétés thermoélectriques similaires à des composites fortement chargés. Cela permettrait donc de réduire la quantité de nanocharges utilisée et de conserver la flexibilité de la matrice polymère. Malgré tout, les valeurs de ZT observées dans cette étude, autour de 10^{-8}, restent très insuffisantes pour de potentielles applications en récupération d'énergie.

Conclusions du chapitre 3

Nous avons montré dans ce chapitre que l'utilisation de nanotubes de carbone dans une matrice polymère piézoélectrique permet, en fonction de la fraction de ces derniers, d'obtenir soit des propriétés piézoélectriques améliorées, soit des propriétés thermoélectriques.

Le copolymère P(VDF-co-TrFE) 80/20, utilisé en tant que matrice dans ces matériaux composites, est impacté par le protocole d'élaboration des échantillons. Cependant, il conserve ses propriétés ferroélectriques et piézoélectriques essentielles.

L'ajout de nanotubes de carbone multifeuillets IoLiTec® impacte la structure, dont les phases cristallines et le taux de cristallinité, mais n'influence pas la nature ferroélectrique de la matrice. L'incorporation de MCNTi, dont la bonne dispersion a été vérifiée, modifie aussi significativement les propriétés mécaniques.

Une étude sur la conductivité électrique, en fonction de la fraction de nanotubes introduite dans la matrice, a été réalisée. Elle a permis de déterminer le seuil de percolation électrique (ϕ_c = 0,91 vol%). En-deçà de cette valeur, les échantillons sont isolants électriques et possèdent des propriétés électroactives (ε', Pr) améliorées par l'ajout de nanotubes de carbone. Ces paramètres peuvent être reliés aux coefficients piézoélectriques théoriques, qui n'ont pu être vérifiés expérimentalement. Au-dessus du seuil de percolation, les échantillons deviennent conducteurs électriques et présentent des propriétés thermoélectriques. Les valeurs de figure de mérite obtenues, pilotées principalement par la conductivité électrique, restent faibles. Cependant, l'intérêt d'utiliser des composites dans le cadre de la thermoélectricité, qui limitent notamment la conductivité thermique, a été vérifié.

CHAPITRE 4.
INFLUENCE DU TYPE DE NANOTUBES DE CARBONE

Introduction du chapitre

L'objectif de ce quatrième chapitre est d'étudier l'impact de la nature de différents nanotubes de carbone utilisés en tant que charges conductrices. Pour ce faire, des nanotubes de carbone multifeuillets (MCNTi et MCNTn), provenant de deux fournisseurs différents (IoLiTec® et Nanocyl), dont les caractéristiques diffèrent, ainsi que des nanotubes monofeuillets de IoLiTec® (SCNTi) ont été choisis. La matrice copolymère ainsi que le procédé d'élaboration des échantillons restent inchangés par rapport au chapitre précédent. Dans le chapitre 3, l'impact des MCNTi sur la structure ainsi que les propriétés mécaniques, piézoélectriques et thermoélectriques des composites a été étudié. Ces échantillons seront pris comme référence pour la suite.

Dans la première partie de ce chapitre, l'influence de la nature des différents nanotubes sur la structure ainsi que les propriétés de conduction électrique volumique sera étudiée, à température ambiante, et comparée aux échantillons dits de référence.

Dans un second temps, les propriétés diélectriques et électroactives seront investiguées via les mesures de constantes diélectriques et de cycles d'hystérésis. De plus, les coefficients piézoélectriques théoriques seront déterminés afin d'étudier l'impact de différents types de nanotubes de carbone sur les propriétés piézoélectriques des composites, isolants électriques.

Pour finir, les mesures de coefficient Seebeck et de conductivité thermique, couplées à la mesure de conductivité électrique effectuée en première partie, permettront d'obtenir la figure de mérite thermoélectrique, dans le volume, des échantillons, en fonction du type de nanotubes de carbone. Les propriétés de conduction électrique surfaciques seront aussi discutées. Un échantillon utilisant comme charges conductrices des nanofils métalliques sera étudié, en mesurant, et comparant, ses propriétés thermoélectriques. Des films minces seront aussi obtenus et mesurés par le Thin Film Analyzer de Linseis afin d'en mesurer les propriétés thermoélectriques "in-plane" et d'investiguer l'influence du type de nanotubes sur ce genre d'échantillons.

I. Influence du type de nanotubes de carbone sur la structure et les propriétés de conduction électrique

Cette première partie a pour objectif d'étudier l'influence de différents types de nanotubes de carbone sur la structure des composites ainsi que sur leurs propriétés de conduction électrique.

I.1. Étude de la structure cristalline

L'impact de la présence de différents types de nanotubes de carbone sur la structure des échantillons a été étudié par WAXS. Cette technique d'analyse a été préférée à l'analyse calorimétrique différentielle car, comme observé au chapitre 3, les thermogrammes ne permettent pas de déterminer le taux de cristallinité des échantillons à cause du recouvrement des pics caractéristiques. De plus, les déconvolutions des diffractogrammes permettent une analyse détaillée de la structure cristalline des composites. Les résultats de ces déconvolutions sont présentés dans le Tableau 24 pour trois fractions massiques en nanotubes (0,1 wt%, 5 wt% 20 wt%). Les diffractogrammes sont présents sur la Figure A. 2. Les fractions de phases obtenues et les taux de cristallinité, sont normalisés pour un pourcentage théorique de copolymère égal à 100%.

Tableau 24. Influence du type de NTC sur la fraction de phases normées et sur le taux de cristallinité, obtenus à partir des déconvolutions des diffractogrammes, pour trois fractions massiques de charges.

Échantillon		**Fraction amorphe (%) (± 1)**	**Phase FE (%) (± 1)**	**Phase DFE (%) (± 1)**	**Fraction de NTC (%)**	**Taux de cristallinité (%) (± 1)**
0 wt%		48	48	4	-	52
0,1 wt%	MCNTi	49	42	9	-	51
	MCNTn	50	43	7	-	50
	SCNTi	56	41	3	-	44
5 wt%	MCNTi	50	39	11	5,1 (± 0,6)	50
	MCNTn	52	40	8	3,9 (± 1,6)	48
	SCNTi	57	40	3	0,8 (± 0,1)	43
20 wt%	MCNTi	51	34	15	14,4 (± 1,2)	49
	MCNTn	54	35	11	17,2 (± 3,2)	46
	SCNTi	60	35	5	2,1 (± 0,2)	40

Le Tableau 24 montre que l'utilisation de nanotubes de carbone, multifeuillets ou monofeuillets, diminue le taux de cristallinité du copolymère, et augmente la proportion de fraction amorphe. Les nanotubes multifeuillets, MCNTi ou MCNTn, favorisent la formation de la phase cristalline DFE (défectueuse) contrairement aux nanotubes monofeuillets qui réduisent sa proportion

en faveur de la phase cristalline FE (ferroélectrique). Pour les composites avec fraction de 20 wt% en NTC, le taux de phase FE est supérieur pour les échantillons chargés en SCNTi comparativement à ceux chargés en MCNTi ou MCNTn, malgré un taux de cristallinité plus faible. La nature des nanotubes multifeuillets impacte aussi la structure de l'échantillon considéré : les MCNTn diminuent le taux de cristallinité ainsi que la proportion de phase DFE mais augmentent celle de la phase FE (comparativement aux échantillons de référence chargés en MCNTi).

La fraction en nanotubes de carbone pour les échantillons avec les SCNTi n'est pas en accord avec les fractions massiques réelles car, théoriquement, seuls les nanotubes de carbone multifeuillets ont une signature en diffusion des rayons X. En effet, ce sont les plans des feuillets qui diffractent. Ici, la signature (très faible) des SCNTi pourrait être le témoin de la présence d'autres espèces carbonées (résultant de la synthèse des nanotubes) ou d'une mauvaise dispersion des charges, entraînant des agglomérats de tubes périodiques qui diffractent (voir Figure A. 3).

Les nanotubes monofeuillets semblent limiter la formation de la phase DFE. De plus, les taux de cristallinité obtenus sont plus faibles mais les proportions de phase FE sont similaires. Ces comportements peuvent s'expliquer par une différence de dispersion des SCNTi dans la matrice polymère (formation de faisceaux de NTC) et/ou une modification de la mobilité des chaines macromoléculaires impactée par la présence de NTC avec un facteur de forme plus élevé[282,283].

I.2. Étude des propriétés de conduction électrique

I.2.1. Conductivités électriques

Les conductivités électriques volumiques σ_{DC}, obtenues à partir des mesures en spectroscopie diélectrique dynamique et de la loi de Jonscher, sont représentées sur la Figure 61 en fonction de la fraction volumique en NTC et de leur type. Les valeurs numériques sont reportées dans le Tableau A. 2.

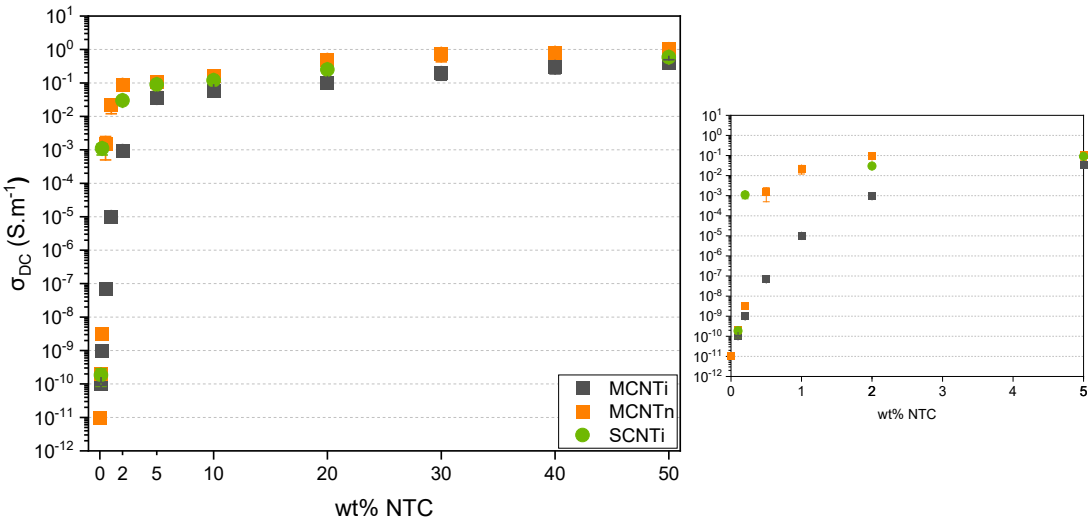


Figure 61. Conductivité électrique volumique des composites en fonction de la fraction de nanotubes de carbone (MCNTn & SCNTi). Comparaison avec les valeurs de référence obtenues avec les MCNTi.

Les conductivités électriques augmentent avec l'utilisation des SCNTi et MCNTn, par rapport aux échantillons de référence. Le type de nanotubes a également un impact sur le phénomène de percolation électrique : l'échantillon contenant seulement 0,2 wt% de SCNTi est conducteur électrique. De plus, le seuil de percolation semble abaissé pour les échantillons chargés en SCNTi et MCNTn. L'évolution de la conductivité électrique varie selon la fraction en nanotubes de carbone. Initialement, les composites sont isolants avec une conductivité autour de 10^{-10} S.m^{-1} à 0,1 wt%. Un saut de plusieurs ordres de grandeur est observé entre les échantillons à 0,1 wt% et 0,2 wt%% en SCNTi ou entre 0,2 wt% et 0,5 wt% en MCNTn, tandis qu'avec les MCNTi l'augmentation suit une tendance plus linéaire entre 0,1 wt% et 5 wt%.

I.2.2. Seuils de percolation électrique

Les courbes de conductivités électriques ont été ajustées avec la loi de Kirkpatrick afin d'étudier l'influence de la nature des nanotubes sur le seuil de percolation (Figure 62). Les valeurs des seuils de percolation obtenues sont $\phi_{c,MCNTn}$ = 0,46 vol% (soit 0,43 wt%) pour les échantillons avec les MCNTn, et $\phi_{c,SCNTi}$ = 0,18 vol% (soit 0,14 wt%) pour ceux avec les SCNTi. Ces valeurs sont donc

fortement impactées par le type de nanotubes de carbone et sont bien inférieures à la valeur du seuil de percolation obtenu pour les échantillons de référence ($\phi_{c,MCNTi}$ = 0,91 vol%).

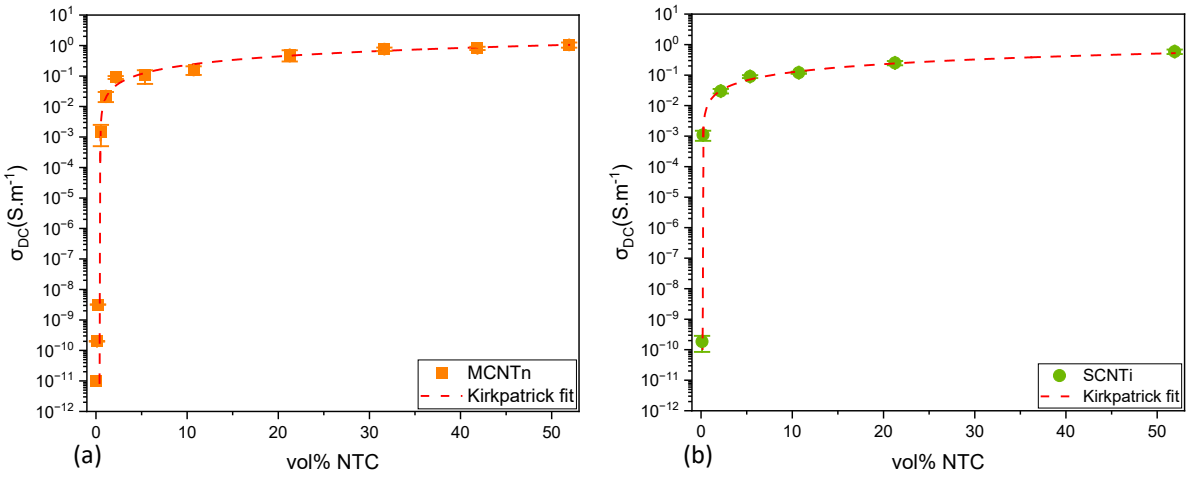


Figure 62. Évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique en NTC et ajustement avec la loi de Kirkpatrick pour les échantillons chargés (a) en MCNTn et (b) en SCNTi.

I.2.3. Discussion sur les phénomènes de conduction électrique

L'augmentation de la conductivité électrique avec l'utilisation de nanotubes de type monofeuillet était attendue. Leur conductivité électrique est supérieure à celle de leurs homologues multifeuillets grâce à leur structure (chiralité, présence de moins de défauts) qui favorise un transport des porteurs de charge plus efficient. Ce phénomène a largement été observé pour des SWCNT utilisés en tant que charges conductrices dans différents composites à matrices polymères[203,222]. De plus, le seuil de percolation observé avec les SCNTi est plus faible. Les paramètres géométriques, et notamment le facteur de forme (ou "aspect ratio", AR = longueur/diamètre) élevé des SCNTi, peut expliquer ce faible seuil de percolation[284]. Bien que le protocole d'élaboration, dont l'utilisation d'ultra-sons[285], ainsi que la dispersion résultante puissent diminuer le facteur de forme effectif des NTC dans le composite, il semblerait qu'il soit toujours supérieur à celui des MCNTi et des MCNTn (intialement, $AR_{SCNTi} > AR_{MCNTi} > AR_{MCNTn}$).

L'utilisation des MCNTn entraîne aussi une augmentation des valeurs de conductivité électrique par rapport aux MCNTi. La différence de pureté entre ces deux types de MWCNT peut impacter les propriétés de conduction résultantes des échantillons. Les MCNTi présentent un taux de pureté supérieur aux MCNTn, en partie grâce à l'étape de purification subie à la fin du procédé de synthèse industrielle selon le fournisseur IoLiTec®. En effet, des travaux montrent que l'étape de purification entraîne une diminution de la conductivité électriques des nanotubes de carbone[286,287]. Ce procédé permet de retirer les sous-produits de synthèse, généralement par une attaque chimique avec des solutions acides. Les impuretés métalliques, qui, également, pourraient participer aux

phénomènes de conduction, sont donc éliminées. De plus, l'attaque chimique dégrade la surface des nanotubes, et leur structure, entrainant l'apparition de groupements chimiques. Comme le montre l'analyse thermique présentée en annexe (Annexe n°1,

Figure A. 1), les MCNTi semblent avoir des groupements chimiques en surface qui jouent le rôle de défauts dans les phénomènes de conduction. La conductivité électrique des MCNTi, et de leurs composites, sont donc inférieures à celles des MCNTn. Par ailleurs, le seuil de percolation obtenu pour les échantillons chargés en MCNTn est inférieur à celui de ceux chargés en MCNTi, ce qui peut être expliqué par cette différence de conductivité électrique intrinsèque. En effet, pour des charges avec des facteurs géométriques similaires, le seuil de percolation électrique est atteint plus rapidement lorsqu'intrinsèquement l'une a des meilleures propriétés de conduction électrique que l'autre[288].

Les conductivités électriques des composites chargés en SCNTi sont supérieures à celles des composites chargés en MCNTn pour des fractions de charges inférieures à 0,2 wt% puis légèrement inférieures pour des fractions des NTC supérieures, ce qui induit un seuil de percolation plus faible. Les nanotubes monofeuillets et multifeuillets ont des comportements d'agglomération différents[289]. Le protocole d'élaboration des composites a été optimisé pour des nanotubes de carbone multifeuillets. Il semble donc suffisamment efficace pour disperser des faibles fractions de SCNTi (< 0,2 wt%), d'où les conductivités plus élevées et le seuil de percolation plus faible, mais insuffisant pour des fractions plus élevées (> 0,2 wt%), limitant les conductivités électriques des échantillons (Figure A. 3).

Pour résumer, l'utilisation des SCNTi ou des MCNTn améliorent les propriétés de conduction électrique, en comparaison avec les échantillons de référence (MCNTi) : les seuils de percolation sont plus faibles et les conductivités électriques plus élevées. Les SCNTi induisent le seuil de percolation le plus faible et les MCNTn génèrent les conductivités électriques des composites les plus élevées.

Par la suite, les échantillons avec des teneurs de 0,1 wt% de MCNTn et SCNTi ainsi que celui avec 0,2% en MCNTn seront considérés comme isolants électriques, et pourront donc présenter des propriétés piézoélectriques. Les autres échantillons, conducteurs électriques, devraient présenter des propriétés thermoélectriques.

II. Influence du type de nanotubes de carbone sur les propriétés électroactives

Dans cette seconde partie, nous allons étudier l'influence des différents nanotubes de carbone sur les propriétés diélectriques et électroactives (valeurs de polarisations et coefficients piézoélectriques théoriques) des échantillons déterminés comme isolants électriques dans la partie précédente.

II.1. Mesures diélectriques

Les réponses diélectriques des échantillons avec une fraction de 0,1 wt% des différents nanotubes de carbone sont reportées, en fonction de la fréquence, sur la Figure 63 (ainsi que dans le Tableau A. 3).

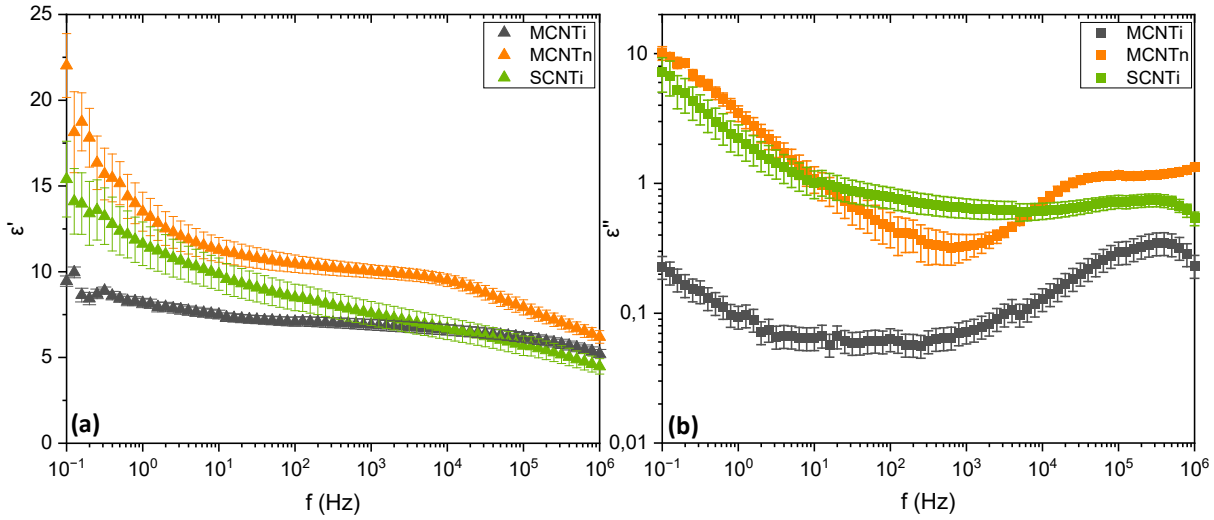


Figure 63. Spectres diélectriques en fonction de la fréquence pour les échantillons avec une teneur de 0,1% : (a) constantes diélectriques, (b) pertes diélectriques.

La Figure 63.a montre une différence dans l'évolution des constantes diélectriques. Avec l'utilisation de SCNTi, ε' suit une augmentation quasi-linéaire sur la gamme de fréquences décroissantes, sans présence d'un plateau. L'évolution suivie par les échantillons contenant des MCNTn se rapproche de celle observée pour les échantillons de référence, avec une augmentation aux hautes fréquences, un plateau puis de nouveau une augmentation aux basses fréquences, cependant plus marquée. Les constantes diélectriques sont plus élevées pour les échantillons chargés en MCNTn et SCNTi (pour une fréquence inférieure à 10^4 Hz). Le profil des pertes diélectriques (ε'') est similaire pour les deux échantillons chargés en nanotubes multifeuillets, avec la présence d'un pic, observé à haute fréquence et une augmentation aux basses fréquences. Pour leurs homologues monofeuillets,

ce profil se rapproche du copolymère seul (Figure 42) : un faible pic de relaxation à très hautes fréquences, un quasi-plateau puis une augmentation aux basses fréquences.

L'augmentation de la constante diélectrique sur toute la plage de fréquence, observée avec l'utilisation des MCNTn et SCNTi, pourrait provenir d'une prépondérance des porteurs de charges mobiles dans la réponse diélectrique de ces composites[290]. La présence d'un pic de relaxation aux hautes fréquences (Figure 63.b) est le témoin d'une relaxation dipolaire β. Comme observé au chapitre précédent, la présence de nanotubes peut décaler ce pic vers les basses fréquences, et modifier son amplitude. Néanmoins, à basse fréquence ($f < 10^0$ Hz), les augmentations simultanées de ε' et ε'' semblent montrer la prédominance des porteurs de charges dans la réponse diélectrique, dont les temps de relaxation sont longs[290]. De plus, ε' peut être corrélée, dans un composite, aux fractions volumiques de charges et à son seuil de percolation électrique[291,292]. Lorsque les fractions de nanotubes se rapprochent de ce seuil, la quantité de porteurs de charges mobile augmente fortement. Cependant, ces charges restent confinées aux interfaces nanotubes-polymère ce qui entraîne une amplification de la polarisation interfaciale et ainsi une augmentation de la constante diélectrique. L'étude des phénomènes de percolation (Figure 62) a montré que les seuils de percolation étaient diminués par l'utilisation des SCNTi et MCNTn, ce qui pourrait donc expliquer l'augmentation de constante diélectrique observée par une augmentation de la polarisation interfaciale induite proche des seuils de percolation.

Le profil de pertes diélectriques est impacté de manière similaire par la nature des nanotubes de carbone. L'augmentation des pertes diélectriques peut être reliée au seuil de percolation. Pour des fractions massiques proches de ce seuil, la probabilité de porteurs de charges, mobiles macroscopiquement, est augmentée, ce qui entraîne des pertes diélectriques par phénomènes de conductance[293], résultant en une augmentation de ε'' à basse fréquence.

Cependant, les échantillons chargés en SCNTi ont un seuil de percolation plus faible que ceux chargés en MCNTn, mais des valeurs de constantes diélectriques aussi inférieures. Leur dispersion moins homogène, supposée dans les parties précédentes, favorise la formation d'agglomérats ce qui diminue leur surface spécifique en contact avec le polymère. La probabilité de polarisation interfaciale est donc diminuée, ce qui semble limiter les constantes diélectriques mesurées[294].

La Figure 64 montre l'évolution de la constante diélectrique pour les échantillons avec 0,2 wt% de MCNTi et MCNTn. L'échantillon chargé à 0,2 wt% en SCNTi n'est pas représenté car il est conducteur électrique.

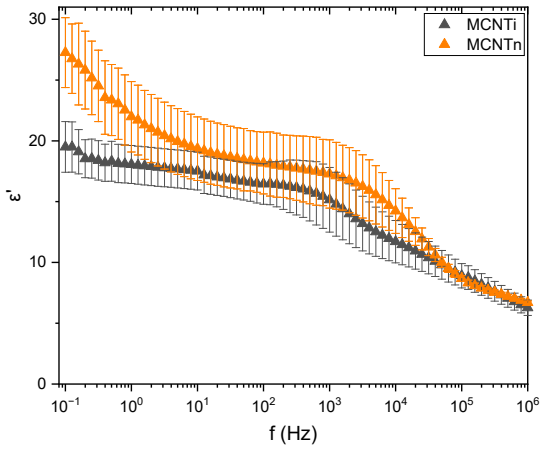


Figure 64. Évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour les échantillons avec une fraction de 0,2 wt% en nanotubes de carbone multifeuillets.

Les profils et les évolutions sont comparables à celles des échantillons avec 0,1 wt% de nanotubes (Figure 63). L'utilisation de MCNTn conduit à des valeurs de constantes diélectriques supérieures aux basses fréquences, ce qui semble être expliqué par la proximité du seuil de percolation à cette teneur en charges. Les phénomènes présentés dans les paragraphes précédents sont intensifiés.

II.2. Mesures ferroélectriques

Les cycles d'hystérésis ferroélectriques ont été mesurés sur les échantillons chargés à 0,1 wt% afin d'évaluer l'influence du type de nanotubes. En revanche, pour les échantillons à 0,2 wt%, comme observé dans le chapitre 3, des phénomènes de claquage n'ont pas permis d'effectuer les mesures. La Figure 65 présente les cycles d'hystérésis des échantillons chargés en MCNTi, MCNTn et SCNTi. Ces courbes ne sont pas regroupées sur un même graphique, les champs électriques utilisées étant différents. La différence de conductivité électrique entre ces trois échantillons (voir partie I.1) entraîne une modification des champs électriques de claquages[295]. Une conductivité plus élevée, directement liée à des pertes diélectriques plus élevées, diminue les champs électriques maximaux pouvant être appliqués avant claquage. Par conséquent, le phénomène de saturation n'est pas atteint aux mêmes valeurs selon les échantillons, ce qui rend toute comparaison à champ égal non pertinente. Les cycles d'hystérésis présentés correspondent aux champs électriques maximaux ayant pu être appliqués de manière reproductible sur chaque série d'échantillons (Figure 65).

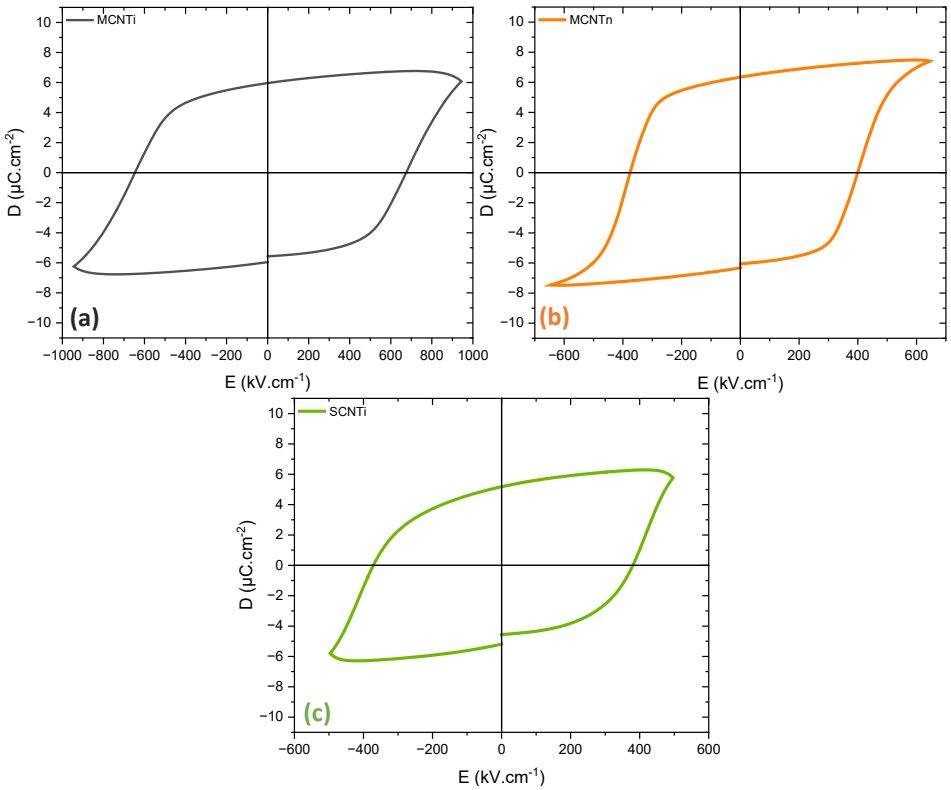


Figure 65. Comparaison des cycles d'hystérésis des échantillons à 0,1 wt% : (a) MCNTi (E = 950 kV.cm^{-1}) ; (b) MCNTn (E = 650 kV.cm^{-1}) et (c) SCNTi (E = 500 kV.cm^{-1})

La nature ferroélectrique n'est pas influencée par les différents types de nanotubes de carbone mais il semble que les propriétés ferroélectriques soient modifiées. Les valeurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 25.

Tableau 25. Valeurs des paramètres ferroélectriques pour les échantillons chargés avec différents nanotubes à 0,1 wt%.

Échantillon	P_r (µC.cm^{-2})	P_s (µC.cm^{-2})	E_c (kV.cm^{-1})
MCNTi (0,1 wt%)	5,4	6,2	721
MCNTn (0,1 wt%)	6,3	7,4	400
SCNTi (0,1 wt%)	5,2	5,8	380

L'utilisation de SCNTi diminue les propriétés ferroélectriques des composites, pour des champs électriques appliqués plus faibles (< 550 kV.cm^{-1}). L'étude de la structure a montré que ces charges entraînent une diminution du taux de cristallinité et de la proportion de phases cristallines ferroélectriques. Une fraction réduite de phase ferroélectrique active restreint le nombre de dipôles orientés ce qui pourrait diminuer les valeurs de polarisation mesurées.

Le type de nanotubes multifeuillets semble également avoir une influence sur les propriétés ferroélectriques. Les composites chargés en MCNTn ont des valeurs de polarisation plus élevées que les composites chargés en MCNTi, pour des champs électriques appliqués plus faibles (E_{MCNTn} = 650

$kV.cm^{-1} < E_{MCNTi} = 950\ kV.cm^{-1}$). L'étude de la structure cristalline a montré que les MCNTn favorisent, à des taux de cristallinité similaires, la phase cristalline ferroélectrique, sans défauts de conformation et dans laquelle les dipôles ont moins de mobilité. L'augmentation de la polarisation rémanente observée serait ainsi due à un nombre plus important de dipôles orientés du fait de régions cristallines plus ordonnées.

II.3. Coefficients piézoélectriques théoriques d_{33}

À l'instar du raisonnement proposé dans la partie III du chapitre 3, les rapports de coefficients piézoélectriques théoriques peuvent être étudiés. La référence prise ici n'est plus le copolymère mais l'échantillon à 0,1 wt% en MCNTi afin d'étudier directement l'influence des différents types de nanotubes (et non la fraction de charges). Les résultats sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26. Constantes diélectriques, polarisations rémanentes et rapport des coefficients piézoélectriques (calculés) en fonction de la teneur et de la nature des nanotubes de carbone utilisés.

Échantillon	**ε' (à f=10^{-1} Hz)**	**P_r (µC.cm^{-2})**	$d_{33,X}/d_{33,MCNTi}(0,1wt\%)$
MCNTi (0,1 wt%)	9,5	5,4	1
MCNTn (0,1 wt%)	22,0	6,3	2,7
SCNTi (0,1 wt%)	15,4	5,2	1,5
MCNTi (0,2wt%)	19,5	5,3 (calc.)	2
MCNTn (0,2wt%)	27,3	7,0 (calc.)	3,7

L'utilisation des SCNTi ou MCNTn entraîne des rapports de coefficients piézoélectriques calculés supérieurs à 1 ; les propriétés électroactives sont donc augmentées par rapport à l'échantillon de référence. Pour les composites chargés en SCNTi, la diminution de polarisation rémanente est compensée par la forte augmentation de constante diélectrique, à basse fréquence. Cependant, la Figure 63 montre qu'à des fréquences plus élevées, la constante diélectrique devient plus faible que celle de l'échantillon de référence. Le rapport de coefficients piézoélectriques théoriques pourrait donc se rapprocher de l'unité, voire en être inférieur, ce qui limiterait l'intérêt d'utiliser des SCNTi pour des applications piézoélectriques à hautes fréquences. L'utilisation de MCNTn permet d'obtenir les rapports de coefficients piézoélectriques les plus élevés grâce aux augmentations simultanées des constantes diélectriques et de la polarisation rémanente. Ces composites, pour des fractions de 0,1 wt% ou 0,2 wt% en MCNTn, présentent les meilleures propriétés piézoélectriques.

III. Influence du type de nanotubes de carbone sur les propriétés thermoélectriques

Dans cette partie, l'influence du type de nanotubes de carbone sur les performances thermoélectriques des échantillons conducteurs électriques sera étudiée. Pour cela, des mesures de coefficients Seebeck et de conductivités thermiques viendront compléter les mesures de conductivité électrique afin de calculer la figure de mérite ZT, à température ambiante. Des mesures des propriétés de conduction électrique surfaciques, ainsi que l'étude d'un échantillon chargé en nanofils métalliques d'argent seront également effectuées et discutées. Pour finir, une étude sur des échantillons fins sera réalisée, au moyen de l'appareil de mesure Thin Film Analyzer de Linseis.

III.1. Propriétés de conduction électriques surfaciques

Les résistances surfaciques des échantillons ont été mesurées pour les différents types de nanotubes de carbone, , par la méthode des 4-pointes colinéaires, et sont reportées sur la Figure 66 en fonction de la fraction massique de NTC.

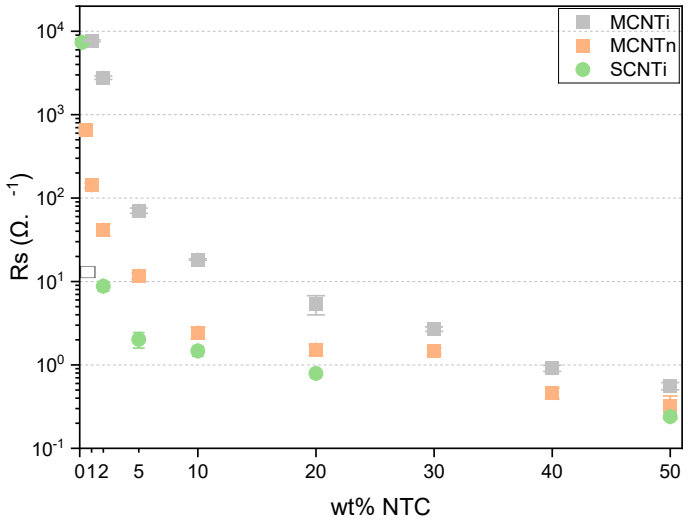


Figure 66. Résistances surfaciques en fonction de la fraction massique et du type des nanotubes de carbone.

Le type des nanotubes utilisé impacte les propriétés de conduction électrique : les résistances surfaciques mesurées sont plus faibles pour les échantillons chargés en MCNTn ou en SCNTi que celles des échantillons de référence (MCNTi). Les tendances sont similaires à celles observées pour les conductivités volumiques. Les valeurs mesurées de résistance sont de deux à dix fois inférieures. Puisque tous ces échantillons ont des épaisseurs similaires, les conductivités électriques surfaciques pourraient donc être deux à dix fois supérieures. Comme mentionné dans le chapitre précédent, ces conductivités surfaciques ne sont pas adaptées pour le calcul des figures de mérite dans le cadre des

échantillons épais. En revanche, pour des échantillons plus fins, d'épaisseur de l'ordre de 10 µm, pour lesquels les propriétés thermoélectriques sont toutes mesurées dans le plan, les figures de mérite pourraient être fortement augmentées par l'utilisation de MCNTn ou SCNTi.

III.2. Coefficient Seebeck

Les coefficients Seebeck ont été mesurés pour les échantillons chargés avec les différents types de nanotubes, en fonction de leur fraction massique, et sont présentés sur la Figure 67 (et dans le Tableau A. 4).

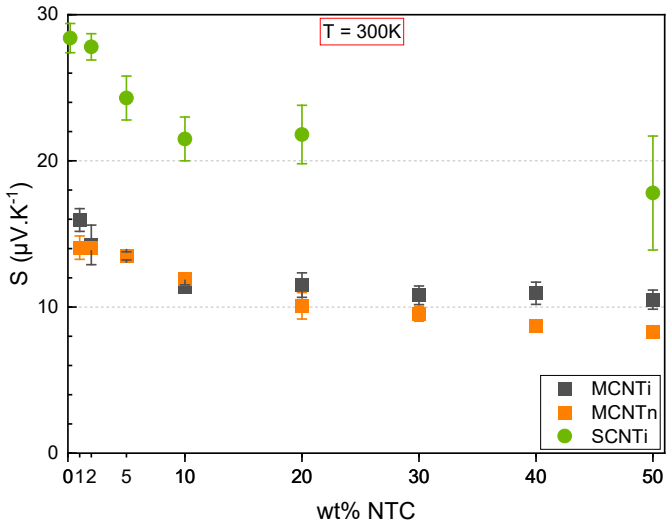


Figure 67. Évolution des coefficients Seebeck mesurés en fonction de la fraction massique en nanotubes et de leur nature.

Indépendamment du type de nanotubes, les coefficients Seebeck sont positifs. Les porteurs de charges majoritaires sont donc des trous et les échantillons se comportent comme des semi-conducteurs de type p. Pour tous les nanotubes, l'augmentation de la fraction massique induit une hausse de la concentration en porteurs de charges, ce qui, conformément à la théorie, se traduit par une diminution des valeurs de coefficients Seebeck.

Le type de nanotubes de carbone impacte directement les valeurs de coefficient Seebeck. L'utilisation de SCNTi augmente significativement le coefficient S par rapport aux échantillons de référence, tandis que les MCNTn semble le diminuer légèrement. Les valeurs observées concordent avec celles observées dans la littérature sur des composites à matrice polymère fluoré chargés en nanotubes de carbone multifeuillets ou monofeuillets (à 2 wt% : MWCNT = 14,3 $\mu V.K^{-1}$; SWCNT = 24,0 $\mu V.K^{-1}$)[203].

III.3. Conductivité thermique

Les conductivités thermiques ont été obtenues et sont reportées sur la Figure 68 (et dans le Tableau A. 5), en fonction du type de nanotubes et de leur fraction massique. Un agrandissement est effectué pour les échantillons chargés entre 0 et 2 wt% pour une lecture plus claire.

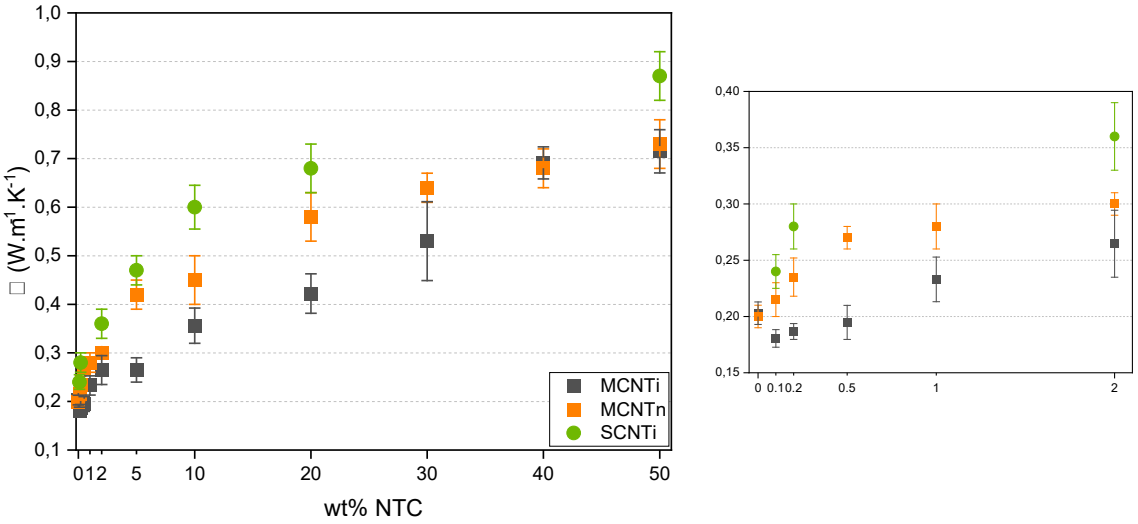


Figure 68. Conductivités thermiques en fonction de la fraction massique et du type de NTC. Zoom sur les fractions massiques comprises entre 0 et 2 wt%.

Comme attendu et, à l'image de ce qui a été observé dans le chapitre précédent, les conductivités thermiques augmentent avec la fraction de charges, et ce, indépendamment du type de nanotubes de carbone utilisé. Il a cependant une influence significative ; les valeurs obtenues pour les MCNTn et les SCNTi sont supérieures à celles obtenues avec les MCNTi. Comprises entre 0,21 et 0,87 $W.m^{-1}.K^{-1}$, elles sont proches de celles reportées à ce jour dans la littérature pour des composites MWCNT ou SWCNT/matrice polymère thermoplastique[202,210,220,223]. Il faut noter que, pour ces trois types de nanotubes de carbone, les conductivités thermiques obtenues restent faibles (< 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$), ce qui montre l'importance des interfaces (tubes-tubes, matrice-tubes) induites par l'utilisation de matériaux composites. Les conductivités thermiques et électriques peuvent donc être partiellement décorrélées, puisque l'augmentation de la conductivité thermique reste faible par rapport à l'augmentation de plusieurs ordres de grandeur observée sur la conductivité électrique, permettant ainsi de maximiser la figure de mérite thermoélectrique.

III.4. Figures de mérite et discussions

L'utilisation de différents nanotubes de carbone modifie les trois coefficients thermoélectriques (σ, κ et S).

Premièrement, leur type (mono- ou multifeuillets), et donc leur structure, impacte les conductivités électriques (voir partie I), thermiques et les coefficients Seebeck. Les nanotubes monofeuillets peuvent être semi-conducteurs, semi-métalliques ou métalliques en fonction de leur chiralité, avec une structure électronique propre. Nakai *et al.* ont mis en évidence l'importance de la contribution des nanotubes semi-conducteurs "parfaits", avec une structure électronique définie, dans les valeurs de coefficients Seebeck observées[174]. Cette étude corrobore nos résultats, ainsi que d'autres études menées sur les charges seules ou intégrées dans des composites à matrice polymère, où l'utilisation de nanotubes monofeuillets entraîne des coefficients Seebeck plus élevés[203,247]. Cependant, concernant la conductivité thermique, cette structure avec un tube unique atténue la diffusion de phonons via la présence de plus de modes vibrationnels phononiques possibles ainsi qu'une densité de défauts plus faible[296]. La conductivité thermique intrinsèque des nanotubes monofeuillet est donc augmentée. Les nanotubes multifeuillets sont quant à eux considérés semi-métalliques en raison d'une structure électronique plus complexe due à la présence de plusieurs feuillets, possiblement de natures électroniques variées, ce qui peut diminuer leur pouvoir thermoélectrique. Néanmoins, la présence de plusieurs feuillets permet la diffusion de phonons et des électrons (ou des trous) entre les tubes internes (résistance thermique de Umklapp[297]) ce qui diminue d'une part leur conductivité thermique intrinsèque mais d'autre part leur conductivité électrique. L'utilisation de nanotubes monofeuillets en tant que charges conductrices entraîne donc des coefficients Seebeck ainsi que des conductivités thermiques plus élevées, par rapport aux nanotubes multifeuillets.

La type de nanotubes multifeuillets a également un impact. Lorsque les MCNTn sont utilisés comme charges conductrices, les conductivités thermiques sont plus élevées tandis que les coefficients Seebeck sont plus faibles, par rapport aux échantillons de référence contenant les MCNTi. Les groupements chimiques présents en surface des MCNTi modifient l'hybridation des carbones des tubes externes et agissent comme des défauts. Ces derniers réduisent la concentration en porteurs de charges effectifs, augmentant donc leur pouvoir thermoélectrique[298], et induisent la diffusion des phonons[207], ce qui limite la conductivité thermique. Les coefficients Seebeck mesurés sont donc supérieurs et les conductivités thermiques sont inférieures pour les échantillons chargés en MCNTi, par rapport à ceux chargés en MCNTn.

Avec la mesure des trois paramètres thermoélectriques (σ, κ et S), la figure de mérite ZT dans le volume a pu être obtenue à température ambiante. Les valeurs sont reportées sur la Figure 69, en fonction du type de nanotube de carbone et de leur fraction massique (ainsi que dans le Tableau A. 6).

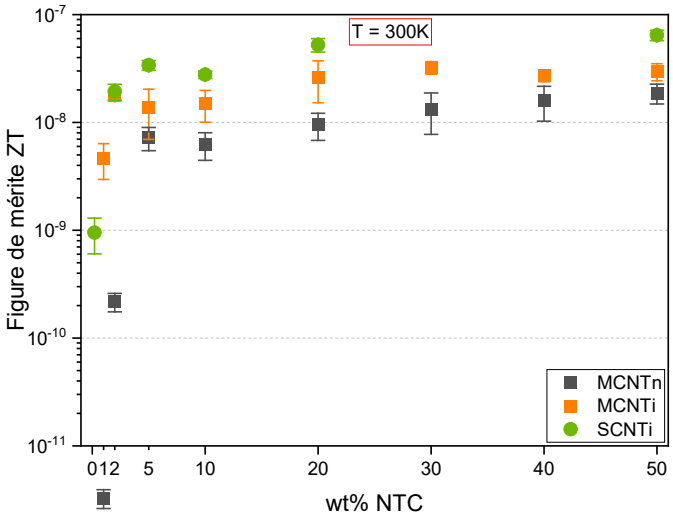


Figure 69. Figure de mérite à 300K, pour les échantillons chargés en MCNTi, MCNTn et SCNTi, représentées en fonction de leur fraction respective.

La Figure 69 montre une influence nette du type de nanotubes de carbone utilisé sur les figures de mérites obtenues. Les trois courbes suivent cependant les mêmes évolutions : une augmentation de plusieurs ordres de grandeurs pour les faibles fractions en NTC avant de former un quasi-plateau pour les fractions plus élevées. Ces tendances sont similaires aux évolutions observées pour la conductivité électrique volumique, ce qui met en évidence de nouveau la contribution prédominante de cette grandeur dans la figure de mérite.

Les figures de mérite les plus élevées sont obtenues pour les échantillons ayant pour charges les SCNTi, suivies des MCNTn et enfin les MCNTi. Elles sont comprises entre 10^{-8} et 10^{-7} pour des fractions supérieures ou égales à 5 wt%. Ces valeurs restent faibles mais, comme mentionné dans le chapitre précédent, en accord avec celles publiées dans la littérature pour des conditions analogues (nature des composites et méthodes de mesure)[203,226,247].

L'utilisation de nanotubes de carbone monofeuillet conduit aux figures de mérite les plus élevées parmi les échantillons étudiés. Malgré le fait qu'une très importante augmentation de la conductivité électrique, attendue théoriquement, n'ait pas été observée, l'augmentation significative du coefficient Seebeck domine les évolutions des conductivités thermiques et électriques. Il faut noter que le protocole d'élaboration des échantillons est optimisé pour les nanotubes multifeuillets, et non pour ceux monofeuillets. Une meilleure dispersion pourrait encore augmenter les valeurs de ZT. L'emploi de MCNTn entraîne aussi une augmentation de la figure de mérite par rapport à l'utilisation de MCNTi. La diminution minoritaire de coefficient Seebeck et l'augmentation de conductivité thermique sont supplantées par la forte augmentation de conductivité électrique.

L'utilisation d'échantillons épais ainsi que des valeurs de conductivités électriques volumiques limitent les figures de mérite obtenues, comme cela a été expliqué dans le chapitre précédent. Les valeurs de résistivités surfaciques mesurées montrent que l'utilisation d'échantillons plus fins pourraient aboutir à des figures de mérite largement supérieures avec des mesures de propriétés thermoélectriques dans le plan, pouvant atteindre 10^{-4} - 10^{-2} (voir partie III.7).

III.5. Étude d'un composite chargé en nanofils métalliques

Les nanotubes de carbone ne constituent pas les seules charges conductrices pouvant être utilisées dans le cadre de composites thermoélectriques. Les nanofils, inorganiques ou métalliques, peuvent également présenter d'excellentes performances pour ces applications[129,299]. Pour cette étude, les nanofils d'Argent (abrégés AgNF), de nature métallique, ont été sélectionnées. En effet, les observations précédentes ont permis de mettre en évidence le rôle prépondérant de la conductivité électrique sur les performances thermoélectriques. De plus, il est établi que, l'argent étant le métal le plus conducteur, ces fils ont une conductivité électrique très élevée. Ainsi, les propriétés thermoélectriques d'un échantillon chargé à 20,3 wt% en masse en AgNF (soit à 5 vol%), élaboré par Antoine Lonjon (CIRIMAT – Toulouse) dans la même matrice copolymère P(VDF-co-TrFE), ont pu être mesurées. Elles sont comparées à celles des échantillons chargés à 20 wt% de MCNTi et SCNTi dans le Tableau 27. Seulement deux échantillons, similaires aux échantillons dits épais décrits dans le second chapitre, ont été élaborés et investigués.

Tableau 27. Propriétés thermoélectriques, à T = 300K, pour les échantillons à 20 wt% en MCNTi et SCNTi et à 20,3 wt% en AgNF.

	MCNTi	**SCNTi**	**AgNF**
σ_{DC} (S.m^{-1})	(1,0 ± 0,3).10^{-1}	(2,5 ± 0,4).10^{-1}	2,75 ± 0,12
R_s (Ω. □ $^{-1}$)	5,37 ± 1,38	1,47 ± 0,20	0,69 ± 0,30
κ (W.m^{-1}.K^{-1})	0,42 ± 0,04	0,68 ± 0,05	0,66 ± 0,20
S (µV.K^{-1})	11,5 ± 0,80	21,8 ± 1,90	3,9 ± 0,80
ZT (300K)	(9,49 ± 0,29).10^{-9}	(5,24 ± 0,75).10^{-8}	(1,9 ± 1,0).10^{-8}

L'utilisation de nanofils d'Argent en tant que charges conductrices améliore les propriétés de conduction électrique du composite étudié, volumiques (conductivité plus élevée) et surfaciques (résistance plus faible). Cependant, ils augmentent également la conductivité thermique et diminuent fortement le coefficient Seebeck (à la limite de sensibilité de notre dispositif expérimental). La figure de mérite résultante est améliorée par rapport aux échantillons ayant pour charges les MCNTi mais diminuée par rapport à ceux utilisant les SCNTi.

Les valeurs élevées de conductivités électriques confirment les attentes compte tenu de la nature hautement conductrice des nanofils d'Argent (σ_{AgNF} = 10^7 $S.m^{-1}$ [78]) liée à leur grande concentration en électrons libres[300]. Une augmentation significative de la conductivité thermique aurait pu être observée, celle-ci étant aussi gouvernée par les électrons dans les matériaux métalliques. Toutefois, comme cela a été démontré dans les paragraphes précédent, l'utilisation d'un matériau composite avec une matrice polymère thermoplastique, et la présence d'interfaces, permettent de limiter cette conductivité thermique par des mécanismes de diffusion de phonons. La valeur obtenue est ainsi très éloignée de celle obtenue pour un nanofil seul (κ_{AgNF} = 430 $W.m^{-1}.K^{-1}$)[300]. Cependant, le coefficient Seebeck mesuré pour cet échantillon est faible (S_{AgNF} = 3,9 $\mu V.K^{-1}$, très proche de la valeur de l'argent massif pur de 1,5 $\mu V.K^{-1}$). Cette faible valeur s'explique par la concentration élevée en porteurs de charges dans les nanofils d'Argent, défavorable à leur coefficient Seebeck[301].

Les nanofils métalliques d'Argent n'ont donc pas une influence significative sur les performances thermoélectriques des composites par rapport aux nanotubes de carbone, malgré une augmentation de la conductivité électrique. De plus, la nécessité d'une grande expertise pour formuler les nanofils, et les échantillons, ainsi que la fragilité et la friabilité observées des échantillons, limitent l'intérêt des nanofils d'Argent en thermoélectricité. Des composites chargés avec des fils métalliques ont montré des performances thermoélectriques intéressantes, avec notamment une figure de mérite égale à 0,15 avec 80% de fils de Nickel dans une matrice fluorée[133]. Cependant, dans cette étude, l'utilisation de SCNTi, qui confère une figure de mérite supérieure à celle obtenue avec les AgNF, semble préférable.

III.6. Étude de films minces par le Thin Film Analyzer

III.6.1. Influence du type de nanotubes de carbone

Dans le prolongement des études précédentes, une étude comparative sur des échantillons fins, chargés en MCNTi, MCNTn et SCNTi, a pu être menée sur le Thin Film Analyzer de Linseis, présenté dans le chapitre 2. Pour rappel, les échantillons, d'épaisseur environ 10 µm, sont obtenus par "drop-casting" sur une puce électronique. L'appareil permet la mesure quasi-simultanée, en fonction de la température, des trois grandeurs thermoélectriques (σ, S et κ).

Cependant, cet appareil, ainsi que les puces, ont été initialement conçus pour des matériaux inorganiques déposé par CVD, ou des polymères conducteurs de type PEDOT:PSS dissous dans l'eau. L'adaptation aux solvants et aux composites utilisés dans cette étude, dont la tension superficielle est très faible, s'est révélée délicate. Plusieurs difficultés ont été rencontrées lors de l'élaboration des échantillons : non-adhésion à la surface de la puce électronique, décollements partiels de l'échantillon, rétractation du film lors du séchage et hétérogénéité de surface (voir Figure A. 4). Ces phénomènes semblent dus à la nature du polymère, à la viscosité de la solution CNT/polymère, au solvant ainsi qu'aux conditions d'évaporation de ce dernier. Ils empêchent donc les mesures qui nécessitent un contact parfait entre l'échantillon et les quatre plots métalliques situés aux coins de la zone de dépôt de l'échantillon ainsi qu'avec les membranes (Figure 37). De plus, les problèmes d'adhésion au substrat venant principalement de la matrice, il est très difficile d'élaborer des échantillons valides peu chargés en nanotubes de carbone. La fraction minimale utilisée est donc de 10 wt%.

Malgré ces contraintes expérimentales, une première série d'échantillons chargés à 20 wt% de nanotubes (MCNTi, MCNTn et SCNTi) a pu être élaborée avec succès. La fraction de "20 wt%" a premièrement été utilisée car, d'après les analyses antérieures, il s'agit de la valeur minimale permettant d'obtenir une figure thermoélectrique intéressante, en limitant les contraintes expérimentales. Les résultats sont présentés sur la Figure 70.

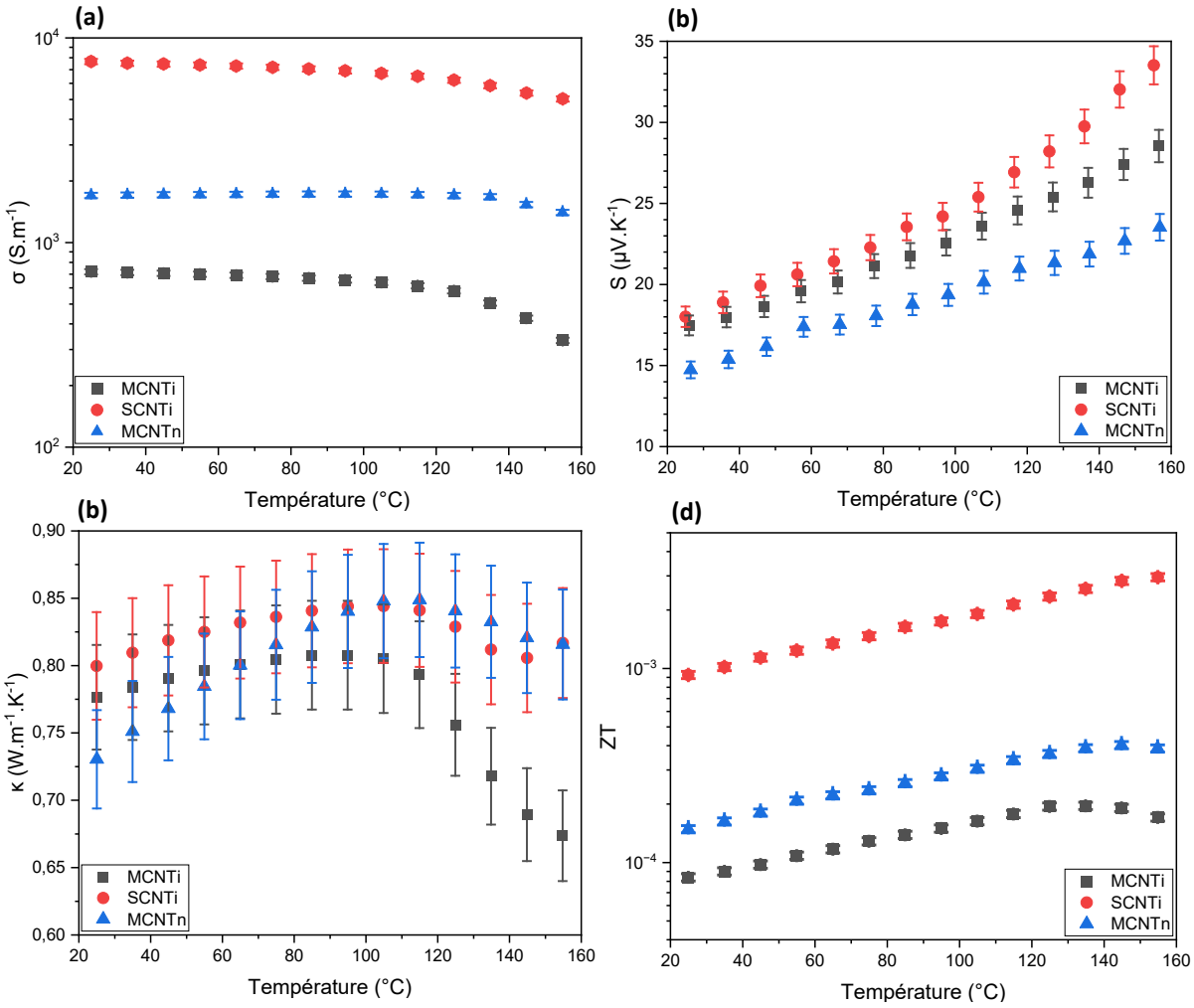


Figure 70. Propriétés thermoélectriques obtenues avec le Thin Film Analyzer, en fonction de la température, de films minces chargés à 20 wt% en MCNTi, MCNTn et SCNTi : (a) σ, (b) S, (c) κ et (d) ZT.

Les conductivités électriques (Figure 70.a) obtenues sont comprises entre 300 et 8000 $S.m^{-1}$ avec une évolution plutôt constante entre 25°C et 105°C suivi d'une décroissance aux plus hautes températures, avec un point d'inflexion situé entre 115-125°C pour les trois types de nanotubes. Les coefficients Seebeck (Figure 70.b) obtenus sont compris entre 15 et 35 $\mu V.K^{-1}$, avec une augmentation en fonction de la température. Un point d'inflexion semble également être observé au-dessus de 100°C. Les conductivités thermiques (Figure 70.c) sont situées entre 0,65 et 0,85 $W.m^{-1}.K^{-1}$ avec une augmentation entre 25°C et 100°C suivi d'une forte décroissance, spécifiquement pour l'échantillon chargé en MCNTi. Pour finir, les figures de mérites (Figure 70.d) obtenues sont entre 10^{-4} et 3.10^{-3} avec une augmentation en fonction de la température. L'influence du type de nanotubes observée ici est similaire à celle constatée pour les échantillons épais (voir partie III.4) : les SCNTi induisent les figures de mérite les plus élevées, avec des conductivités électriques et thermiques ainsi que les coefficients Seebeck les plus élevés. L'utilisation de nanotubes monofeuillets entraîne ici l'augmentation de la conductivité électrique de presque un ordre de grandeur, comme attendu théoriquement, par rapport

aux nanotubes multifeuillets. De plus, les MCNTn présentent des propriétés thermoélectriques supérieures aux MCNTi malgré des coefficients Seebeck plus faibles mais grâce à des conductivités électriques plus élevées.

Les conductivités électriques sont fortement augmentées par rapport à celles mesurées sur les échantillons épais, autour de 10^3-10^4 S.m^{-1} comparées à 10^{-1}-10^0 S.m^{-1}. Ces valeurs rejoignent les valeurs obtenues dans la littérature pour des composites à matrice fluorée chargés avec 20 wt% de nanotubes de carbone où les conductivités électriques sont mesurées dans le plan[4,202,247]. De plus, par comparaison, la valeur obtenue pour l'échantillon chargé à 20 wt% en MCNTi sur les films minces à 25°C ($\sigma_{(TFA)}$ = 720 S.m^{-1}) est similaire à celle calculée à partir de la méthode 4-pointes colinéaires au chapitre 3 (σ_S = 600 S.m^{-1}). Ces résultats confirment les observations effectuées lors de l'étude des résistances surfaciques : la conductivité électrique "in-plane" est supérieure à la valeur "through-plane". Par ailleurs, ces résultats renforcent l'hypothèse formulée pour l'échantillon très épais (chapitre 3, partie IV) selon laquelle les échantillons se structureraient selon une organisation en mille-feuilles. La mesure de la conductivité électrique avec la méthode Van Der Pauw et les 4-pointes colinéaires s'effectuerait selon le long des nanotubes de carbone, tandis que la mesure en spectroscopie diélectrique dynamique s'effectuerait perpendiculairement à ces derniers.

Les conductivités thermiques "in-plane" sont aussi augmentées par rapport à celles mesurées à travers le plan dans les échantillons épais ($\kappa_{(TFA)}$ = 0,7-0,85 W.m^{-1}.K^{-1} par rapport à κ = 0,4-0,7 W.m^{-1}.K^{-1}). Cependant, elles restent en dessous de 1 W.m^{-1}.K^{-1}, ce qui peut être considéré comme "faibles". Le libre parcours moyen des phonons, et donc leur diffusion, sont peu affectés par l'élaboration des composites en films minces, ce qui n'affecte donc pas particulièrement les valeurs de conductivité thermique.

Les coefficients Seebeck, à température ambiante, "in-plane", mesurés sur les films minces, sont inférieurs aux valeurs "through-plane" obtenues sur les échantillons épais pour les nanotubes monofeuillets ($S_{SCNTi(TFA)}$ = 18 µV.K^{-1} contre $S_{SCNTi,20wt\%}$ = 22 µV.K^{-1}) mais légèrement supérieurs pour les nanotubes multifeuillets ($S_{MCNTi(TFA)}$ = 17 µV.K^{-1} contre $S_{MCNTi,20wt\%}$ = 12 µV.K^{-1} ; $S_{MCNTn(TFA)}$ = 15 µV.K^{-1} contre $S_{MCNTn,20wt\%}$ = 11 µV.K^{-1}). Ces valeurs restent cohérentes et dans les ordres de grandeurs observés dans la littérature[4,216,223]. Cependant, pour les SCNTi, elles sont plus faibles à température ambiante que les valeurs attendues[247].

Les figures de mérite résultantes sont nettement supérieures à celles obtenues sur les échantillons épais, atteignant des valeurs de 10^{-4} à 2.10^{-3} contre 10^{-8} précédemment. Ces résultats sont cohérents avec les données de la littérature pour des composites à matrice thermoplastique, pour lesquels les propriétés thermoélectriques sont mesurées dans le plan[4,203,247]. Cette amélioration significative est attribuée à l'augmentation de conductivité électrique, tandis que les conductivités

thermiques et les coefficients Seebeck restent dans des gammes similaires. Il est intéressant de noter que, dans le cas de films minces, l'utilisation de nanotubes monofeuillets conduit également à de meilleures performances thermoélectriques.

Le comportement en température des trois grandeurs thermoélectriques (κ, S et σ) présente des évolutions intéressantes et similaires pour les trois types de nanotubes. À noter que les mesures s'arrêtent à 155°C, température correspondant à la fusion de la matrice copolymère. La conductivité électrique reste globalement constante jusqu'à une température d'environ 105-115°C à partir de laquelle une décroissance est observée. La conductivité thermique croît avec la température, de manière particulièrement marquée dans les cas des échantillons chargés en MCNTn, avant de décroître fortement à partir de 105°C. Enfin, le coefficient Seebeck suit une tendance croissante jusqu'à cette même température, où un point d'inflexion semble perceptible, particulièrement pour les échantillons chargés en SCNTi.

Bien que l'évolution de ces coefficients soit différente, les températures auxquelles s'observent les variations/inflexions sont similaires, entre 105°C et 115°C. Une analyse de la structure cristalline par DSC a été menée sur des échantillons identiques à ceux utilisés pour les mesures via le TFA, avec le même protocole d'élaboration. Les courbes obtenues (Figure 71) montrent que cette gamme de température coïncide avec le début de la transition de Curie de la matrice copolymère, passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique. Cette dernière peut présenter une mobilité locale des chaînes macromoléculaires locale augmentée par rapport à la phase ferroélectrique. L'augmentation des vibrations atomiques, autour de leurs positions d'équilibre, amplifiée avec la température, est susceptible d'induire une diminution de la mobilité des porteurs de charge dans le matériau. Ainsi, la conductivité électrique est diminuée, la conductivité thermique l'est également par augmentation de la diffusion de phonons et le coefficient Seebeck est augmenté par la diminution de la concentration en porteurs de charges. Ces hypothèses concordent avec les observations expérimentales. De plus, le matériau dont la transition de Curie débute à plus basse température (MCNTn) observe l'influence la plus marquée sur ses paramètres thermoélectriques ; les conductivités thermiques et électriques sont notamment les plus impactées.

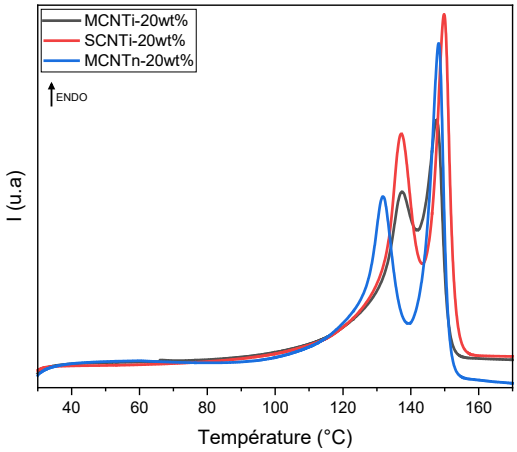


Figure 71. Thermogrammes DSC pour les échantillons fins, étudiés via TFA, chargés à 20 wt% en MCNTi (noir), SCNTi (rouge) et MCNTn (bleu).

Ces résultats suggèrent une influence de la nature de la phase cristalline du copolymère sur les performances thermoélectriques des composites. Ainsi, il pourrait être pertinent d'effectuer cette étude avec le copolymère P(VDF-co-TrFE) dans sa composition 55/45, dont la température de Curie, située autour de 65°C [50], est significativement inférieure à sa température de fusion. Cela permettrait d'élargir l'analyse en température après la transition du Curie afin d'étudier plus en détails l'impact de cette transition sur les propriétés thermoélectriques du composite.

III.6.2. Influence de la fraction massique de SCNTi

Précédemment, il a été observé que l'utilisation de nanotubes monofeuillets conférait les meilleures propriétés thermoélectriques parmi les trois types de nanotubes utilisés. Une étude de l'influence de leur fraction massique sur ces propriétés a donc été menée sur des échantillons minces. Cinq échantillons ont été élaborés (de 10 wt% à 50 wt%), malgré plusieurs difficultés expérimentales, puis mesurés via le TFA. En raison de problèmes techniques de l'appareil (maintenance, panne) ainsi que des difficultés liées à l'élaboration des échantillons, la reproductibilité des mesures, pour une fraction massique donnée, n'a pas pu être effectuée. Par ailleurs, les figures de mérite sont ici "estimées" : pour les échantillons 10 wt%, 30 wt% et 40 wt%, elles sont calculées à partir de deux séries de mesures. Sur le même échantillon, la première mesure a permis d'obtenir κ, σ et S mais avec des incohérences de mesures (points de mesure et évolution en température incohérents) sur les conductivités électrique et thermique. Lors des mesures suivantes, ces dernières ont pu être mesurées mais pas le coefficient Seebeck, en raison de l'endommagement de la membrane des puces électroniques. Néanmoins, les résultats expérimentaux de S, σ et κ ainsi que les figures de mérite ZT sont présentés sur la Figure 72 pour les quatre échantillons.

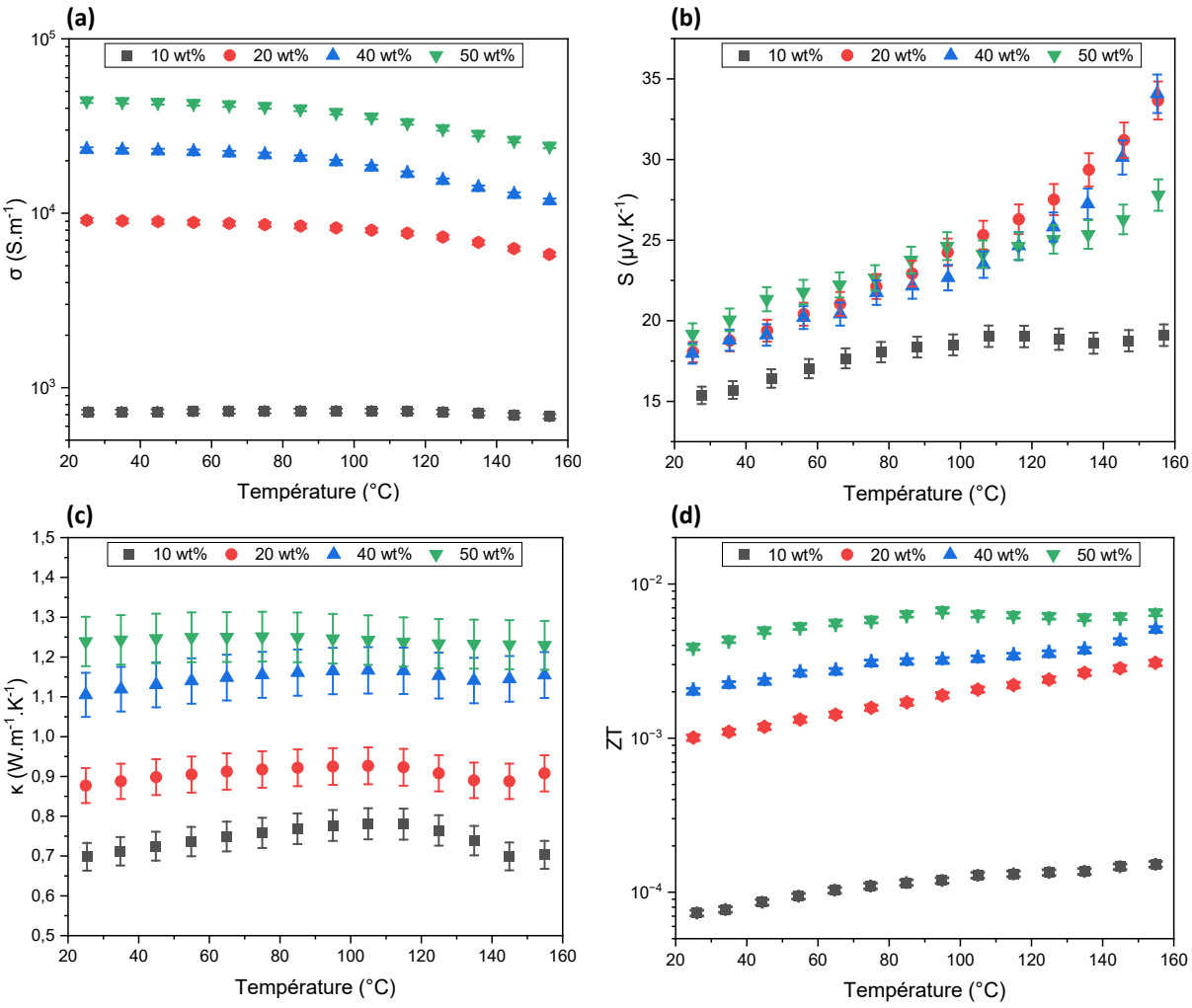


Figure 72. Propriétés thermoélectriques, en température, obtenues par TFA de films minces chargés en SCNTi, en fonction de leur fraction massique : (a) σ, (b) S, (c) κ et (d) ZT.

L'évolution de la conductivité électrique, en fonction de la fraction massique et de la température, est présentée sur la Figure 72.a. L'augmentation de la fraction de charges, qui entraîne une hausse de la concentration en porteurs de charges, fait croître la conductivité électrique. Les valeurs maximales sont atteintes à température ambiante pour l'échantillon à 50 wt%, avec $4{,}5.10^4$ $S.m^{-1}$. Lorsque la température augmente, une diminution progressive de la conductivité électrique est observée pour l'ensemble des échantillons. Ce comportement rejoint les observations réalisées dans la première partie sur les échantillons à 20 wt% en MCNTi, MCNTn et SCNTi. Ce phénomène peut être attribué à l'influence du comportement en température de la matrice copolymère. Toutefois, les points d'inflexion se situent en dessous de 100°C, spécifiquement pour les échantillons fortement chargés. Comme le montre la Figure 73, la transition de Curie s'amorce entre 110°C et 125°C, en fonction de la fraction massique étudiée. Cette dissociation tend à montrer l'influence des propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone, en particulier leur comportement métallique. En effet, dans les métaux, la résistivité croît lorsque la température augmente en raison de la diffusion en porteurs

de charges. Dans ces composites, ce mécanisme pourrait donc se conjuguer avec l'influence de la matrice.

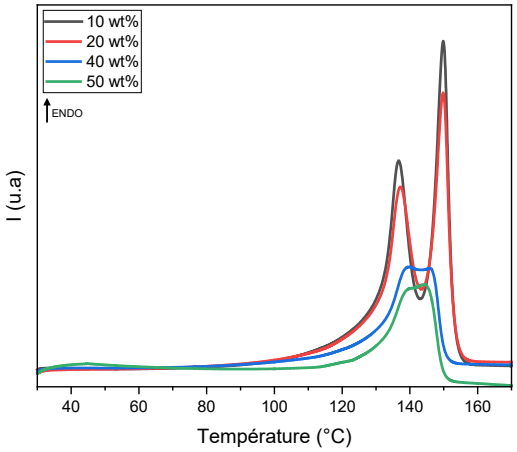


Figure 73. Thermogrammes DSC des échantillons fins chargés en SCNTi étudiés par TFA.

La Figure 72.b présente l'évolution du coefficient Seebeck pour les quatre fractions massiques de SCNTi, en fonction de la température. Les valeurs mesurées sont positives mais globalement faibles pour des composites chargés en nanotubes monofeuillets. À température ambiante, les coefficients mesurés sur les échantillons épais sont entre 25 et 30 $\mu V.K^{-1}$ (voir partie III.2). Cet intervalle de valeurs rejoint aussi les observations effectuées lors de travaux antérieurs menés au laboratoire, sur le même appareil de mesure et des composites à matrice polymère isolant[247]. Par ailleurs, l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la fraction massique ne suit pas les tendances attendues ni les observations rapportées précédemment. Dans le cas des échantillons épais, une diminution est systématiquement observée lorsque la fraction massique augmente. Or, dans cette étude, l'échantillon à 50 wt% présente le coefficient le plus élevé à basse température tandis que celui à 10 wt% affiche celui le plus faible sur toute la gamme de température. De plus, l'évolution de S en fonction de la température n'est pas uniforme selon la fraction de SCNTi, ce qui introduit une certaine incohérence dans l'interprétation. Toutefois, des points d'inflexion dans l'évolution des courbes, similaires à ceux observés précédemment, apparaissent. Cela suggère l'influence de la matrice, en lien avec ses transitions thermiques, sur les variations observées. Les résultats obtenus pourraient être imputables aux difficultés expérimentales rencontrées lors des mesures. En effet, systématiquement, les mesures de coefficients Seebeck ne se déroulent pas similairement lorsque que les nanotubes utilisés sont de type monofeuillets ou multifeuillets, pour des raisons encore inexpliquées malgré des échanges avec le constructeur de l'appareil, Linseis®.

Les mesures de conductivité thermique sont illustrées sur la Figure 72.c. Les valeurs obtenues sont supérieures à celles précédemment mesurées dans le volume pour les échantillons épais (qui étaient comprises entre 0,6 et 0,9 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Cependant, elles restent relativement faibles, le maximum obtenu étant seulement 1,25 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour 50 wt% de SCNTi. L'évolution de la conductivité

thermique en fonction de la fraction massique est conforme aux attentes. Pour une température donnée, la valeur minimale est obtenue pour l'échantillon à 10 wt% puis elle augmente jusqu'à celui à 50 wt% en SCNTi. Ce résultat confirme de nouveau l'intérêt de l'utilisation de matériaux composites, dans lesquels les interfaces jouent un rôle déterminant avec la diffusion des phonons. Concernant l'évolution en température, des points d'inflexion sont observés autour de 100°C, avec une diminution de κ. Ces transitions sont particulièrement marquées pour les échantillons à 10 wt% et 20 wt%, puis tendent à s'atténuer pour ceux à 40 wt% et 50 wt%. Comme évoqué précédemment, ces variations peuvent être reliées aux transitions thermiques de la matrice polymère. La transition de Curie, qui s'amorce entre 110°C et 125°C (voir Figure 73), semble influencer les propriétés de conduction thermique. De plus, l'étude des thermogrammes nous montre, en cohérence avec les observations effectuées dans le chapitre 3, que l'ajout de nanotubes tend à modifier la structure cristalline de la matrice. Pour les échantillons à 40 wt% et 50 wt%, un recouvrement partiel, voire total, des pics de Curie et de fusion est observé. Cette convergence coïncide avec la diminution des inflexions sur la conductivité thermique. Ces observations tendent à confirmer l'influence déterminante de la structure cristalline de la matrice copolymère sur les mécanismes de conduction thermique dans les composites.

Pour conclure, les figures de mérite calculées sont présentées sur la Figure 72.d. Pour rappel, elles sont estimées, certains paramètres ayant été extraits de deux séries de mesures différentes, bien qu'effectuées sur le même échantillon. Toutefois, les résultats sont significatifs. Les valeurs de ZT sont comprises entre 8.10^{-5} et 6.10^{-3}, soit plusieurs ordres de grandeur au-dessus de celles obtenues pour des échantillons épais (de 2.10^{-7} à 8.10^{-7}, voir partie III.3). De nouveau, la valeur maximale est atteinte pour l'échantillon contenant la fraction massique de SCNTi la plus élevée. L'obtention de figures de mérites élevées pour les échantillons fins se justifie principalement par la très forte augmentation de conductivité électrique dans le plan. Elle sur-compense la légère diminution du coefficient Seebeck ainsi que l'augmentation modérée de conductivité thermique. Par ailleurs, les ZT augmentent en fonction de la température malgré une baisse de la conductivité électrique, probablement liée au caractère métallique des SCNTi et à l'influence de la structure cristalline de la matrice polymère. Pour ces mêmes raisons, le coefficient Seebeck semble lui augmenter. De plus, le polymère et ses transitions structurales semblent prépondérants dans l'évolution observée de la conductivité thermique.

Ces observations mettent en évidence l'importance d'utiliser des échantillons fins en thermoélectricité avec des figures de mérite, obtenues avec des propriétés mesurées dans le plan, largement augmentées par rapport aux échantillons épais (3 à 4 ordres de grandeur). Par ailleurs, la structure de la matrice apparaît également comme impactante, en particulier lors d'une étude en température. Son optimisation pourrait constituer un levier permettant de limiter la fraction en nanotubes tout en maintenant des performances élevées.

Conclusions du chapitre 4

Pour conclure, nous avons pu caractériser l'impact du type de nanotubes de carbone utilisé comme charges conductrices dans un composite à matrice fluorée sur la structure, ainsi que sur les propriétés thermoélectriques et piézoélectriques. Une étude, en température, des propriétés thermoélectriques d'échantillons fins, via l'appareil TFA, a été réalisée. Elle a mis en évidence que l'utilisation des propriétés dans le plan de l'échantillon, en particulier la conductivité électrique, conduit à de meilleures figures de mérite. Elle a également révélé une potentielle influence de la structure cristalline de la matrice sur les performances thermoélectriques.

L'utilisation de nanotubes monofeuillets (SNCTi) impacte la structure cristalline des composites en favorisant la présence de la phase cristalline ferroélectrique, mais en diminuant le taux de cristallinité. De plus, les propriétés électroactives sont également modifiées avec une augmentation de la constante diélectrique, à basses fréquences, mais une diminution des valeurs ferroélectriques, impactées par le taux de cristallinité. Il est difficile de conclure sur le fait qu'ils améliorent ou non les propriétés piézoélectriques globales des échantillons. Cependant, leur impact sur les propriétés thermoélectriques est évident : la conductivité électrique ainsi que le coefficient Seebeck sont clairement augmentés par rapport à l'utilisation de nanotubes multifeuillets, tandis que la conductivité thermique reste comparable, ce qui permet d'obtenir les valeurs de figure de mérite les plus élevées parmi les composites étudiés.

L'utilisation des MCNTn influence aussi l'ensemble des propriétés étudiées. La structure cristalline est modifiée avec une augmentation de la phase ferroélectrique classique, malgré une légère diminution des taux de cristallinité. Les propriétés piézoélectriques sont améliorées : en augmentant les polarisations, rémanentes et maximales, ainsi que les constantes diélectriques sur toute la plage de fréquence, les coefficients piézoélectriques théoriques obtenus sont les plus élevés de cette étude. De plus, les performances thermoélectriques sont aussi augmentées. Les figures de mérite obtenues sont supérieures à celles observées pour les échantillons de référence, grâce notamment à une augmentation des conductivités électriques.

L'utilisation des nanotubes de référence, MCNTi, n'induit pas les propriétés thermoélectriques et piézoélectriques les plus élevées. Toutefois, les taux de cristallinité sont les plus élevés et les conductivités thermiques sont les plus faibles parmi les échantillons étudiés.

Pour conclure, les MCNTn apparaissent comme le meilleur compromis en tant que charges conductrices pour des échantillons aux propriétés piézoélectriques et thermoélectriques ajustables, avec des augmentations simultanées de ces dernières.

CHAPITRE 5.
FONCTIONNALISATION DES NANOTUBES DE CARBONE

Introduction du chapitre

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone est une méthode classiquement utilisée afin d'améliorer les propriétés piézoélectriques ou thermoélectriques des composites[198,207,302]. Elle peut être de nature covalente ou non covalente, chacune présentant ses avantages et ses inconvénients. L'objectif de ce chapitre est d'étudier, en tant que charges conductrices, des nanotubes de carbone multifeuillets avec différentes fonctionnalisations dans le but d'améliorer simultanément les propriétés piézoélectriques et thermoélectriques des composites.

Les nanotubes multifeuillets fonctionnalisés par voie covalente ont directement été achetés auprès du fournisseur IoLiTec®. Trois groupements chimiques greffés seront étudiés dans ce chapitre : -OH, -COOH et -NH_2. La fonctionnalisation non-covalente a été réalisée au sein du laboratoire, sur les nanotubes multifeuillets de ce même fournisseur. Elle est présentée dans la première partie de ce chapitre. Les agents de fonctionnalisation choisis sont trois dérivés du Pyrène (-Pyr, -PyrBr et -PyrPMMA). Ces nanotubes fonctionnalisés (MCNTi-f) permettront d'élaborer des échantillons qui seront comparés à ceux de référence, chargés en nanotubes mutlifeuillets non-fonctionnalisés provenant également du fournisseur IoLiTec®.

Dans la seconde partie de ce chapitre, l'effet de la nature de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone sur la structure des composites, ainsi que sur leurs propriétés de conduction électrique, sera étudié.

Les troisième et quatrième parties seront consacrées à l'analyse de l'influence de ces fonctionnalisations sur les propriétés piézoélectriques puis thermoélectriques des composites. Pour finir, une étude complémentaire sera menée sur un échantillon pertinent afin d'évaluer l'évolution des propriétés thermoélectriques lors d'un test de sollicitation mécanique.

I. Présentation de la fonctionnalisation

Cette première partie va traiter de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone et de leur utilisation en tant que charges dans les échantillons élaborés. Ceux-ci seront analysés dans les parties suivantes. Les nanotubes multifeuillets fonctionnalisés par voie covalente (MCNTi-f-c), achetés directement auprès du fournisseur IoLiTec®, seront décrits rapidement. La fonctionnalisation par voie non-covalente des MCNTi sera détaillée, avec le protocole expérimental utilisé, les analyses de contrôle et enfin l'élaboration des échantillons avec ces MCNTi-f-nc.

I.1. MCNTi fonctionnalisés par voie covalente (MCNTi-f-c)

Dans le but de comparer différentes natures de fonctionnalisation, des nanotubes de carbone multifeuillets fonctionnalisés par voie covalente ont, dans un premier temps, été utilisés pour l'élaboration de composites. Trois natures ont été sélectionnées : -COOH, -OH et -NH_2 (voir Figure 74). Pour chacune d'entre elles, six composites ont été élaborés, avec le protocole d'élaboration présenté au chapitre 2, avec des fractions de 0,1 wt%, 0,2 wt%, 0,5 wt%, 1 wt%, 5 wt% et 20 wt% de nanotubes fonctionnalisés. Ces choix sont basés sur les résultats obtenus à partir des MCNTi dans le chapitre 3, où une fraction de charges supérieure à 20 wt% n'a pas montré une influence significative sur les propriétés obtenues.

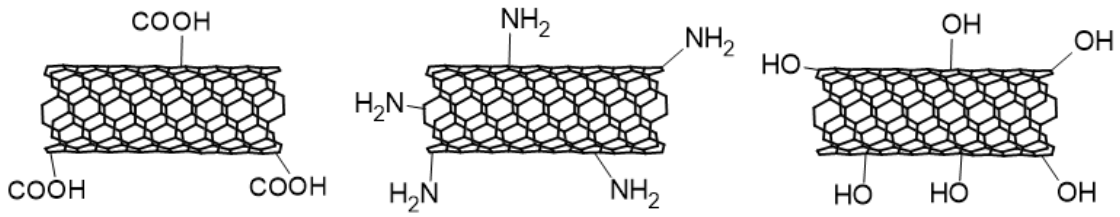


Figure 74. Représentation schématique des nanotubes de carbone fonctionnalisés par voie covalente (commerciaux).

I.2. Fonctionnalisation par voie non-covalente des MCNTi (MCNTi-f-nc)

I.2.1. Sélection des agents de fonctionnalisation

La fonctionnalisation non-covalente des nanotubes de carbone a été réalisée, par mes soins, au sein du laboratoire UMET. Trois agents de fonctionnalisation ont été sélectionnés (voir Figure 75), tous à base du groupement chimique pyrène, un hydrocarbure aromatique polycyclique. Le premier est un dérivé très proche du pyrène (Pyr), le second un dérivé de pyrène-brome (PyrBr) et le troisième un pyrène greffé poly(méthacrylate de méthyle) (PyrPMMA). Le premier choix s'est porté sur le PMMA car c'est l'un des rares polymères ayant une miscibilité avec les polymères fluorés. Une bonne

compatibilité des nanotubes de carbone dans la matrice polymère, amenée par ces chaînes polymères adsorbées, pourrait favoriser leur dispersion homogène, susceptible donc d'améliorer les propriétés piézoélectriques et thermoélectriques des composites. La molécule Pyr a été choisie pour son affinité avec les nanotubes de carbone[303,304]. Les cycles aromatiques, avec la présence d'électrons π délocalisés, pourraient modifier les propriétés de transport électrique dans le composite[181] et ainsi avoir une influence sur les propriétés diélectriques et thermoélectriques. Enfin, PyrBr est le réactif intermédiaire nécessaire dans cette même synthèse. Il présente également de potentiels intérêts car la présence des groupements ester bromé, en plus des effets suggérés pour la molécule Pyr, pourrait renforcer la modification des propriétés de transports électroniques ou de polarisation.

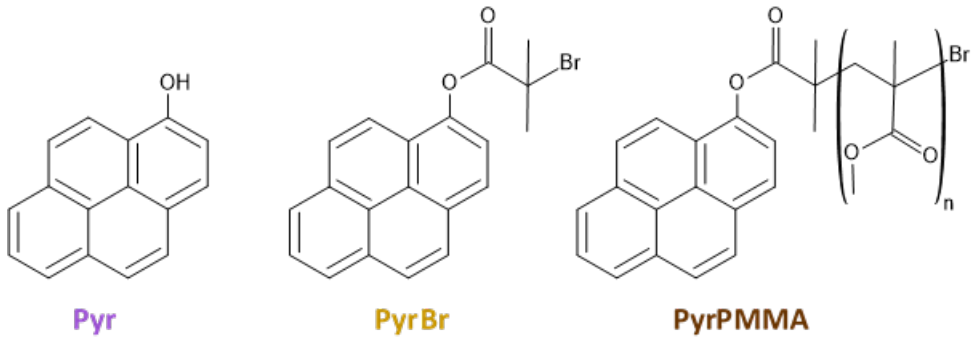


Figure 75. Molécules utilisées pour la fonctionnalisation non-covalente des nanotubes de carbone.

I.2.2. Mise en place du protocole expérimental de fonctionnalisation

Le protocole de fonctionnalisation des nanotubes de carbone a été mis en place en s'appuyant sur des protocoles connus dans la littérature[305]. Les ratios massiques ont été optimisés en fonction des agents de fonctionnalisation utilisés (Annexe n°2, Tableau A. 7). Ce protocole de formulation est schématisé sur la Figure 76. Premièrement, les nanotubes sont dispersés dans une solution de tétrahydrofurane (THF) par un bain à ultrasons suivi d'une agitation magnétique. Ensuite, l'agent de fonctionnalisation, le dérivé de pyrène, est directement ajouté dans cette solution, elle-même fermée hermétiquement puis agitée mécaniquement pendant 64 heures. Le ratio nanotubes de carbone : agent de fonctionnalisation a été optimisé à 1 : 2. Les nanotubes de carbone, fonctionnalisés, sont ensuite lavés de l'excès d'agent de fonctionnalisation avec du tétrahydrofurane pur, puis récupérés, au moyen d'un montage pouvant s'apparenter à un filtre Büchner. Le filtre utilisé est composé d'une membrane d'alumine avec des tailles de pores de 20 nm. Le filtrat est ensuite récupéré puis contrôlé par spectroscopie UV-visible pour vérifier la présence d'agent de fonctionnalisation (Figure 77). Cinq lavages sont nécessaires afin d'éliminer son excès. Les nanotubes fonctionnalisés sont ensuite placés dans une étuve sous-vide à 70°C pendant 72 heures afin d'éliminer les traces résiduelles de solvant.

Afin de s'assurer de la présence de l'agent de fonctionnalisation à la surface des nanotubes, une étape finale de contrôle par analyse thermogravimétrique est nécessaire.

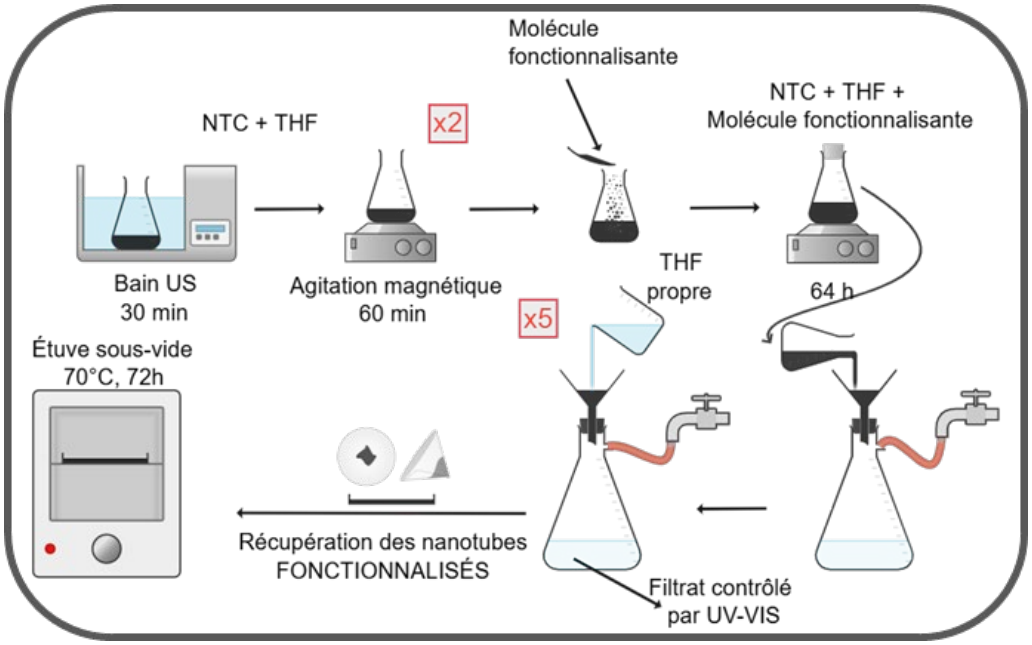


Figure 76. Protocole expérimental de fonctionnalisation par voie non-covalente des MCNTi.

I.2.3. Étude du filtrat par UV-Visible

À la suite de chaque lavage intermédiaire des nanotubes fonctionnalisés, le filtrat est récupéré puis analysé par spectrométrie UV-visible. Cette manipulation vise à vérifier l'élimination totale de l'excès d'agent de fonctionnalisation afin de s'assurer que seuls les nanotubes fonctionnalisés sont retenus sur le filtre.

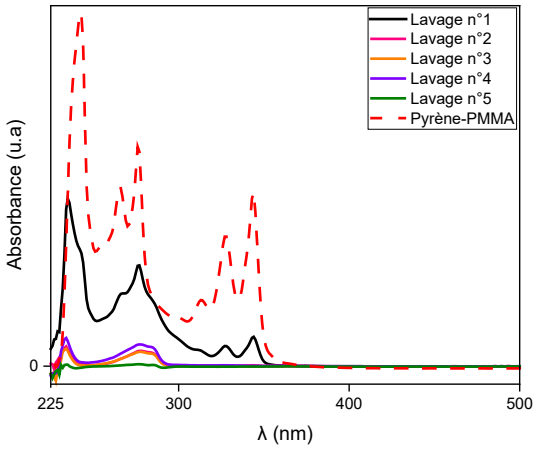


Figure 77. Spectres UV-visible du filtrat de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec le Pyr-PMMA.

La Figure 77 présente la superposition des spectres UV-visibles des filtrats. La fonctionnalisation décrite ici est celle utilisant l'agent de fonctionnalisation PyrPMMA, dont le spectre a été préalablement mesuré dans une solution de THF pur afin de s'en servir comme spectre référence. Les pics caractéristiques du motif pyrène (275, 325, 340 nm) sont bien présents[306]. Lors du premier

lavage, la présence du PyrPMMA dans le filtrat indique l'élimination de l'excès d'agent de fonctionnalisation. Au fur et à mesure des lavages successifs, l'intensité des signaux d'absorbance diminue, indiquant une diminution de la concentration en PyrPMMA dans le filtrat. À l'issue de cinq lavages, l'absorbance observée est nulle ce qui permet de conclure à l'élimination totale de l'excès de l'agent de fonctionnalisation.

I.2.4. Contrôle de la fonctionnalisation

Après les étapes de lavage et de séchage, les MCNTi-f-nc ont été caractérisés par analyses thermogravimétriques afin de s'assurer de la présence des agents de fonctionnalisation sur leur surface. Ces derniers ont également été analysés séparément afin de caractériser leur comportement de dégradation en température. Les thermogrammes suivants (Figure 78 et Figure 79) présentent, de façon superposée, les courbes des nanotubes non-fonctionnalisés (MCNTi), de l'agent de fonctionnalisation (PyrX avec X = ø, Br ou PMMA) et des nanotubes fonctionnalisés (MCNTi-PyrX).

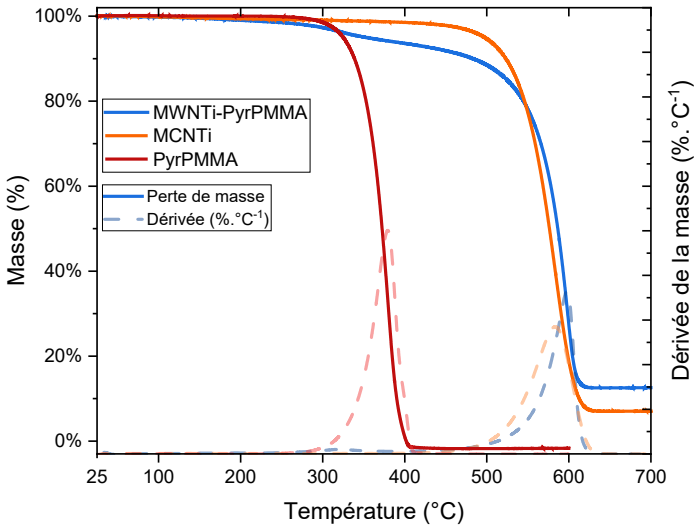


Figure 78. Thermogrammes de dégradation (25°C à 650°C) des nanotubes fonctionnalisés avec l'agent de fonctionnalisation PyrPMMA (bleu), des MCNTi non-fonctionnalisés (orange) et de l'agent fonctionnalisant seul PyrPMMA (rouge).

La Figure 78 présente les thermogrammes obtenus pour les MCNTi fonctionnalisés avec le PyrPMMA. Elle montre trois comportements de dégradation différents, à des gammes de température différente. Le PyrPMMA se dégrade totalement entre 300°C et 400°C. Une perte de masse est observée pour les nanotubes fonctionnalisés dans cette gamme de température. Elle est très marquée à 400°C, température à laquelle cet agent de fonctionnalisation est totalement dégradé tandis que les MCNTi ne le sont pas. La perte de masse observée est donc due à la dégradation du PyrPMMA, ce qui permet de conclure sur la bonne fonctionnalisation des MCNTi. En considérant que la différence de masse

entre les nanotubes fonctionnalisés et non-fonctionnalisés est uniquement due à la dégradation totale du Pyr-PMMA, le taux de greffage massique peut être estimé à 6%.

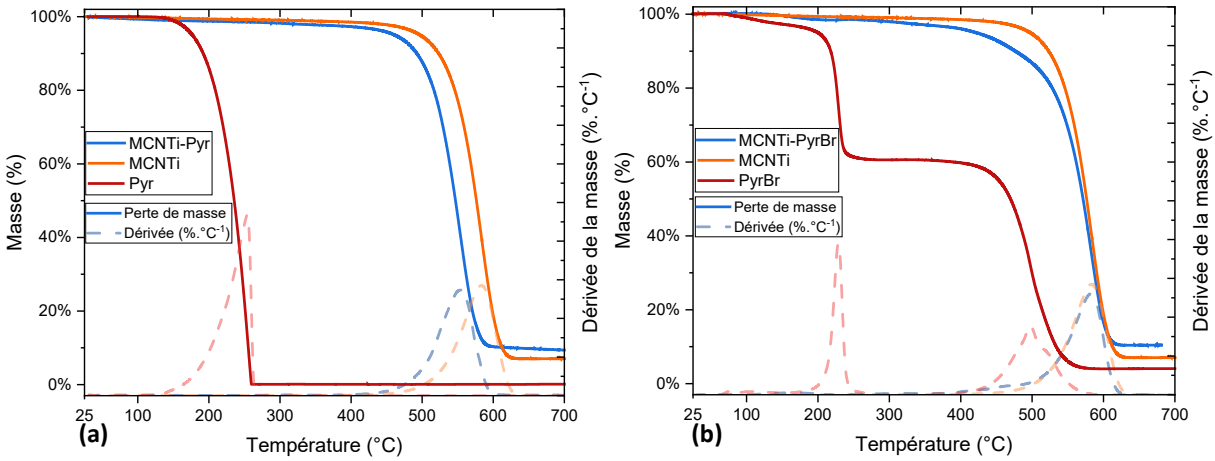


Figure 79. Thermogrammes de dégradation des MCNTi fonctionnalisés (a) Pyr et (b) PyrBr

La Figure 79 (a et b) présente les thermogrammes obtenus pour les nanotubes fonctionnalisés avec les agents de fonctionnalisation Pyr et PyrBr. Les courbes de dégradation des nanotubes fonctionnalisés (en bleu) suivent les tendances observées pour les agents de fonctionnalisation (en rouge), ce qui confirme l'efficacité de la fonctionnalisation. Le taux de greffage massique peut être estimé à 1,5% pour les MCNTi-Pyr. En revanche, il n'est pas possible d'évaluer rigoureusement celui des MCNTi-PyrBr car l'agent de fonctionnalisation n'est pas totalement dégradé à la température où les MCNTi commencent à se décomposer. Une estimation raisonnable peut être effectuée avec les pertes de masses observées à 350°C : à cette température, le PyrBr et les MCNTi présentent des pertes de masse respectives de 40% et 2%. En supposant que cette différence est uniquement due à la présence de l'agent de fonctionnalisation, une dégradation complète de PyrBr correspondrait à une perte de masse de 5% pour les MCNTi-PyrBr, ce qui permet d'estimer leur taux de greffage massique à cette valeur.

Ces analyses thermogravimétriques confirment l'efficacité de la fonctionnalisation par voie non-covalente des MCNTi avec les agents de fonctionnalisation sélectionnés : Pyr, PyrBr et PyrPMMA. D'autres techniques d'analyse auraient pu être envisagées pour compléter ce contrôle de la fonctionnalisation. Des tentatives d'observation en microscopie électronique en tranmission (MET) ont été réalisées sur les MCNTi-Pyr (en annexe, Figure A. 5). Cependant, la similitude de densité électronique et de structure entre les nanotubes de carbone et les groupements pyrène n'a pas permis une indentification claire et précise sur les clichés. Des analyses spectroscopiques complémentaires, telles que la XPS ou le FTIR, auraient également pu être intéressantes. Toutefois, la similarité entre les deux matériaux peut aussi rendre l'interprétation des spectres complexe.

I.2.5. Élaboration des échantillons

Après s'être assurés de l'efficacité de la fonctionnalisation, les échantillons ont pu être élaborés à partir des trois types de nanotubes fonctionnalisés par voie-covalente (Figure 80), en suivant le protocole décrit dans le second chapitre. Six fractions massiques ont été choisies : 0,1 wt%, 0,2 wt%, 0,5 wt%, 1 wt%, 5 wt% et 10 wt%. La fraction maximale est de 10 wt%, et non 20 wt% contrairement aux échantillons chargés en nanotubes fonctionnalisés commerciaux, en raison de la difficulté à fonctionnaliser de grandes quantités de CNT. À titre d'exemple, une seule série d'échantillons avec 10 wt% nécessite 100 mg de nanotubes fonctionnalisés.

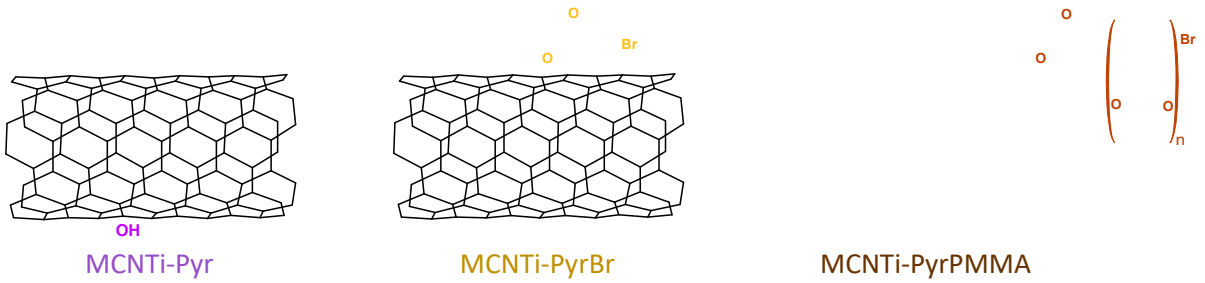


Figure 80. Représentation schématique des MCNTi-f-nc avec les dérivés de pyrène (Pyr, PyrBr et PyrPMMA).

II. Influence de la fonctionnalisation sur la structure et les propriétés de conduction électrique des composites

Dans cette seconde partie, l'influence de l'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés, par voie covalente ou non-covalente, sur la structure ainsi que les propriétés électriques des échantillons sera étudiée. Une comparaison avec les composites de référence, chargés en MCNTi non-fonctionnalisés, sera effectuée.

II.1. Impact sur la structure cristalline

Afin d'étudier l'influence de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone, et de sa nature, sur la structure cristalline des composites, des études WAXS ont été menées. La Figure 81 montre les résultats de la déconvolution des diffractogrammes (les exemples pour les échantillons à 5 wt% sont présentés sur la Figure A. 6) sur chaque échantillon, avec le taux de cristallinité (a) et les proportions de phases : cristalline ferroélectrique (b), cristalline défectueuse (c) et amorphe (d).

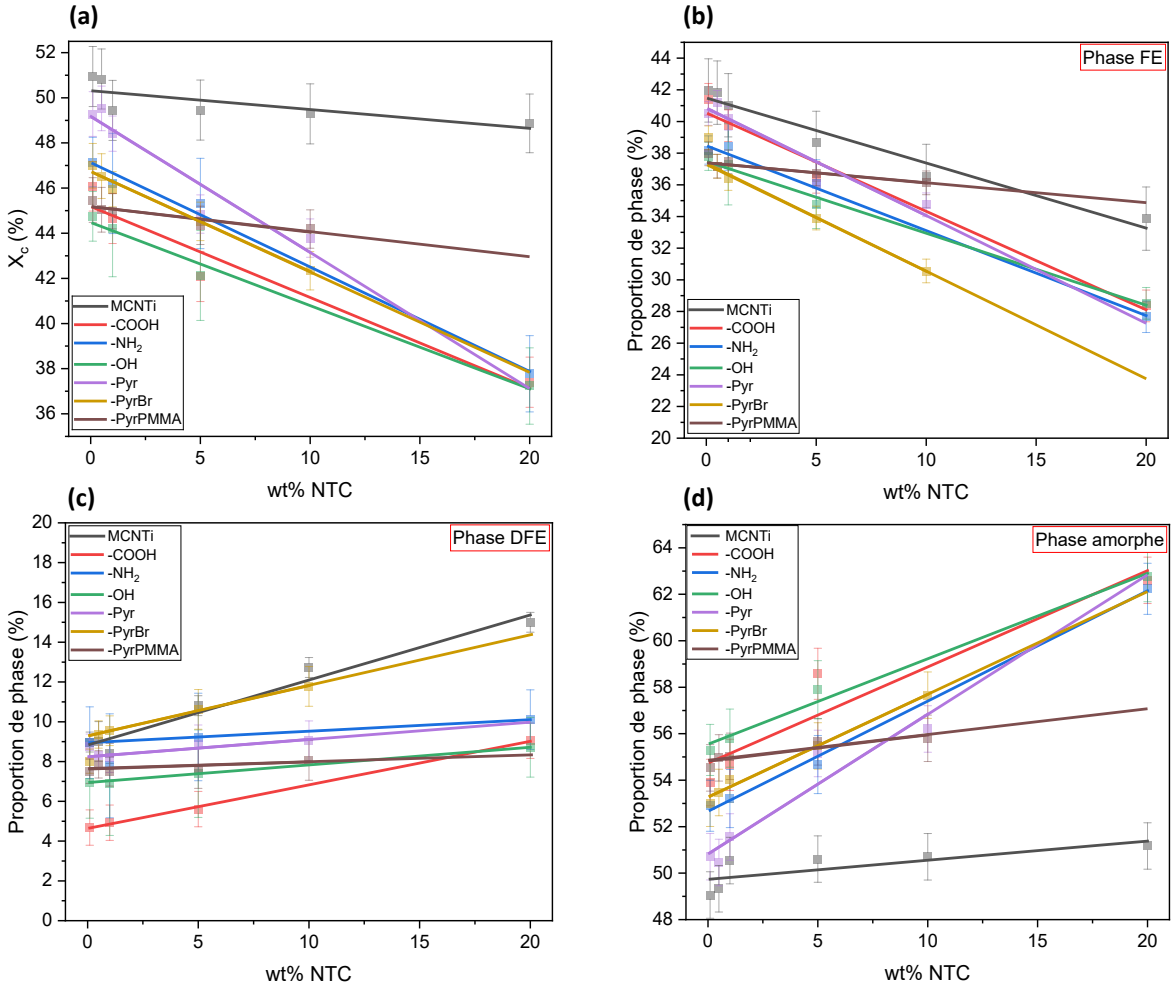


Figure 81. Courbes issues de l'étude structurale WAXS et des déconvolutions effectuées, en fonction de la fraction massique en nanotubes et de leur fonctionnalisation : (a) taux de cristallinité ; proportion de phases : (b) cristalline ferroélectrique FE, (c) cristalline ferroélectrique DFE et (d) amorphe.

La Figure 81 met en évidence l'impact de l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés sur la structure cristalline des composites étudiés. Comparativement aux échantillons de référence, toutes les fonctionnalisations entraînent une diminution du taux de cristallinité global avec une diminution des deux phases cristallines (FE et DFE).

L'augmentation de la fraction de nanotubes induit des évolutions similaires, quelle que soit la nature de la fonctionnalisation, par voie covalente, non-covalente ou en absence de fonctionnalisation. Le taux de cristallinité ainsi que la proportion de phase cristalline FE sont diminués tandis que la fraction de phase cristalline défectueuse DFE est augmentée. Néanmoins, il demeure difficile de distinguer, sur la base de ces résultats, une influence différenciée d'une fonctionnalisation par voie covalente par rapport celle non-covalente sur la structure cristalline des composites.

Parmi les nanotubes fonctionnalisés par voie covalente, le groupement fonctionnel -NH_2 induit les taux de cristallinité les plus élevés avec une proportion de phase cristalline FE similaire aux deux autres types de nanotubes (-OH et -COOH), mais un pourcentage de phase cristalline défectueuse plus élevé. Cet effet est principalement observé pour les faibles fractions volumiques de nanotubes, où les groupements fonctionnels sont susceptibles d'avoir le plus d'influence en raison de la faible proportion de nanotubes par rapport à la matrice. Cependant, il existe un compromis entre les interactions interfaciales (charges/matrice) et les gênes stériques induites par ces groupements chimiques sur les phénomènes de cristallisation[307]. Le groupement chimique -NH_2 a un volume moléculaire plus élevé que -OH ($V_{a,NH2} \approx 25$ Å^3, $V_{a,OH} \approx 15$ Å^3), il entraîne donc plus de gène stérique, mais a une meilleure affinité chimique avec les groupements -CF_2 de la matrice polymère (liaisons H, interactions dipolaires). En comparaison, les groupements -COOH ($V_{a,COOH} \approx 40$ Å^3), ont une affinité avec la matrice moins bonne mais un volume moléculaire plus faible. Il semble donc que -NH_2 soit le meilleur compromis parmi les trois groupements chimiques utilisés pour la fonctionnalisation par voie covalente afin de limiter l'impact négatif (baisse du taux de cristallinité) sur la structure cristalline des composites.

Pour les nanotubes fonctionnalisés par voie non-covalente, Pyr-PMMA induit, à des fractions volumiques de nanotubes faibles, les taux de cristallinité les plus faibles. Cependant, lorsque la fraction de charges augmente, les évolutions de taux de cristallinité et de proportion de phases cristallines sont limitées. Pour des fractions volumiques élevées (> 5 wt%), les taux de cristallinité et la proportion de phase cristalline FE résultante sont les plus grands parmi les différentes fonctionnalisations. La gêne stérique engendrée par le PMMA (amorphe) semble limiter les phénomènes de cristallisation de la matrice en diminuant la proportion des phases cristallines, et ce dès de faibles fractions de NTC (0,1 wt%). Cependant, la forte affinité entre ce polymère, adsorbé à la surface des nanotubes, et la matrice fluorée permet de conserver la structure cristalline[308]. L'ajout supplémentaire de nanotubes de carbone fonctionnalisés n'entraîne pas de changement dans la proportion des phases cristallines ni

une diminution significative du taux de cristallinité. La légère diminution du taux de cristallinité peut être expliquée par leur gêne stérique. De plus, le volume atomique des molécules PyrBr ($V_{a,\text{-PyrBr}} \approx 280$ Å^3) , plus élevé que celui des molécules de Pyr ($V_{a,\text{-Pyr}} \approx 200$ Å^3), semble impacter la structure cristalline des composites en induisant une proportion de phase cristalline défectueuse DFE plus importante et des taux de cristallinité plus faibles, malgré une meilleure affinité avec la matrice polymère (liaisons H).

L'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés, par voie covalente ou non-covalente, modifie la structure cristalline des composites en entraînant une diminution du taux de cristallinité et une modification des proportions de phases. Ces effets semblent liés aux caractéristiques des groupements fonctionnels, notamment leur affinité chimique avec la matrice ainsi que leur encombrement stérique.

II.2. Impact sur les propriétés de conduction électrique

Les conductivités électriques volumiques ont été déterminées, à partir des mesures effectuées en spectroscopie diélectrique dynamique et de la loi de Jonscher, pour l'ensemble des échantillons en fonction des différents nanotubes de carbone fonctionnalisés. Les résultats sont présentés, et comparés aux échantillons de référence, sur la Figure 82, en de leurs fractions massiques. Les valeurs sont reportées dans le Tableau A. 9.

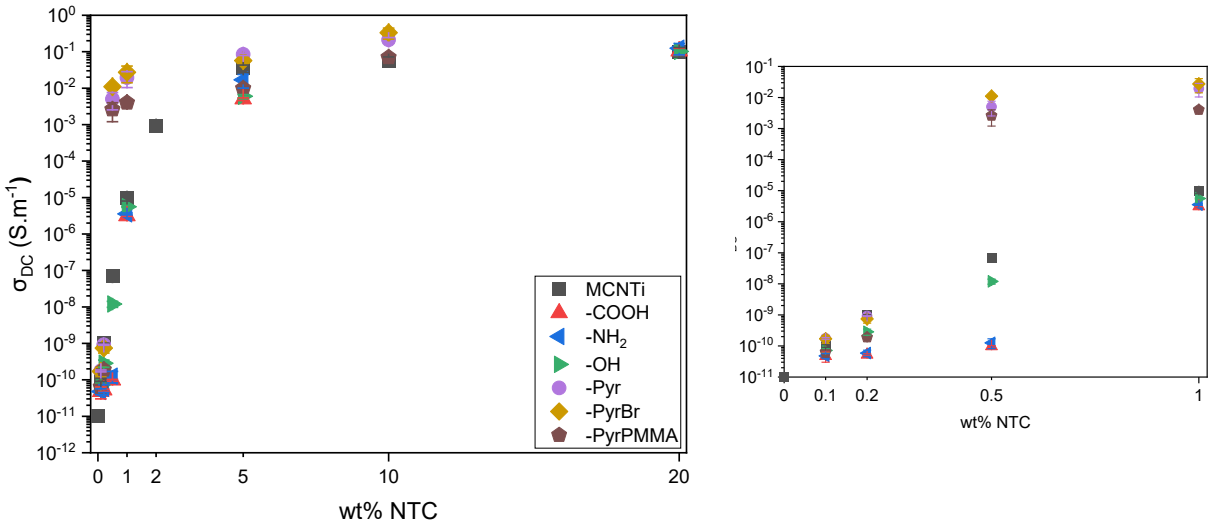


Figure 82. Conductivité électrique en fonction de la fraction de nanotubes de carbone et de leur fonctionnalisation. Zoom sur les fractions entre 0 et 1 wt%.

La Figure 82 met en évidence l'impact de la fonctionnalisation sur la conductivité électrique des composites. L'utilisation de MCNTi-f-c diminue les conductivités électriques, par rapport aux MCNTi de référence, tandis que celle des MCNTi-f-nc tend à les augmenter. Pour une fraction de 0,5 wt%, les valeurs sont de 10^{-10} à 10^{-8} S.m^{-1} avec les MCNTi-f-c, 10^{-7} S.m^{-1} pour les MCNTi et autour de 10^{-}

^{2} S.m^{-1} pour les MCNTi-f-nc. À 5 wt%, elles sont respectivement inférieures à 10^{-2} S.m^{-1}, 2.10^{-2} S.m^{-1} et proches de 10^{-1} S.m^{-1}. Les phénomènes de percolation électrique semblent aussi impactés : pour les échantillons à 0,5 wt%, seuls ceux chargés en MCNTi-f-nc semblent conducteurs électriques, contrairement à tous les autres. MCNTi

Les seuils de percolation ont été calculés à partir des courbes de conductivité électrique obtenues et de la loi de Kirkpatrick, et sont reportés dans le Tableau 28. Les pourcentages volumiques ont été calculés à partir des fractions massiques théoriques, en prenant la masse volumique des nanotubes non-fonctionnalisés réelle, déterminée dans le chapitre 3. Il est supposé qu'elle ne soit pas significativement impactée par la fonctionnalisation. Cette supposition peut être discutable, spécifiquement pour la fonctionnalisation avec les molécules de PyrPMMA, qui ajoute de longues chaînes de polymères. Cependant, dans cette étude, les valeurs numériques précises ne sont pas utilisées ; ce sont les tendances qui sont analysées et ces approximations ne semblent pas les remettre en cause.

Tableau 28. Valeurs numériques des seuils de percolation électriques volumiques (ϕ_c) et massiques (ϕ_m) en fonction de la nature de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

Fonctionnalisation	**ϕ_c (%vol)**	**ϕ_m (%massique)**
MCNTi	0,91 ± 0,09	0,84 ± 0,09
-COOH	0,98 ± 0,59	0,93 ± 0,55
-NH_2	0,94 ± 0,16	0,89 ± 0,15
-OH	1,02 ± 0,51	1,01 ± 0,47
-Pyr	0,27 ± 0,05	0,25 ± 0,04
-PyrBr	0,22 ± 0,02	0,21 ± 0,02
-PyrPMMA	0,32 ± 0,02	0,29 ± 0,01

Le Tableau 28 montre l'impact de la fonctionnalisation sur les seuils de percolation électrique des composites. Conformément aux tendances observées pour les conductivités électriques, les effets des fonctionnalisations par voie covalente et non-covalente sont opposés : les premières augmentent légèrement les seuils de percolation tandis que les secondes les diminuent significativement.

Discussion sur les propriétés de conduction électrique

La diminution de la conductivité électrique induite par la fonctionnalisation des nanotubes par voie covalente est un phénomène largement reporté dans la littérature[203,309]. La présence de groupements chimiques à la surface des nanotubes créée une couche isolante qui augmente la résistance de conduction par effet tunnel, en plus d'augmenter la distance entre deux tubes[309]. Cependant, la nature chimique de ces groupements peut influencer différemment les propriétés

électroniques. Par exemple, -COOH, plus électron-attracteur que -OH, perturbe davantage le transport électronique ce qui se traduit par une diminution de la conductivité électrique[310]. De plus, la fonctionnalisation covalente induit des défauts structurels ainsi que la modification des hybridations des atomes de carbone ($sp^2 \rightarrow sp^3$) qui entraînent de la diffusion[311]. Cette "couche isolante" formée à la surface des nanotubes fonctionnalisés diminue la mobilité des porteurs de charges ainsi que la probabilité de formation de chemins de conduction[309], augmentant ainsi les seuils de percolation électriques. Cependant, pour les échantillons chargés à 20 wt%, les valeurs obtenues sont similaires à celles mesurées sur les échantillons de référence. Il semble que l'impact de la fonctionnalisation ne soit, dans ce cas, pas significatif par rapport à l'influence de la fraction volumique de nanotubes de carbone, très élevée.

En revanche, aucune diminution de conductivité électrique n'est observée dans le cadre de la fonctionnalisation par voie non-covalente. Celle-ci permet de palier aux inconvénients de la fonctionnalisation par voie covalente en préservant la structure des nanotubes ainsi que leurs propriétés électroniques. En effet, aucun défaut n'est généré à leur surface et l'hybridation sp^2 des atomes de carbone est maintenue, ce qui est favorable aux mécanismes de conduction électrique[312]. Dans le cadre de cette étude, les conductivités électriques sont même augmentées par rapport aux valeurs obtenues avec les MCNTi. Les cycles aromatiques des molécules de pyrène semblent agir comme des "passerelles électroniques", et facilitent ainsi le transport des porteurs de charges au sein du composite[181]. De plus, les groupements chimiques greffés sur les pyrènes pourraient améliorer la dispersion des charges dans la matrice, augmentant ainsi le nombre de chemins de conduction. Ces résultats sont en cohérence avec la diminution observée des seuils de percolation par l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés par voie non-covalente. En revanche, le PyrPMMA induit des conductivités électriques moins élevées. Les longues chaînes de PMMA, intrinsèquement isolantes, forment une barrière à la conduction et au transport électrique, ce qui limite l'augmentation de conductivité électrique et entraine un seuil de percolation plus élevé. Il est intéressant de noter que ces échantillons chargés avec seulement 0,5 wt% sont considérés comme conducteurs électriques et pourraient présenter des propriétés thermoélectriques.

En se basant sur les seuils de percolation, les échantillons chargés en nanotubes fonctionnalisés par voie covalente sont considérés comme isolants pour des fractions de 0,1 wt%, 0,2 wt% et 0,5 wt% et seront étudiés pour leurs propriétés piézoélectriques. Ceux chargés à 1 wt%, 5 wt% et 20 wt%, conducteurs électriques, seront investigués en thermoélectricité. Pour les échantillons avec des nanotubes fonctionnalisés par voie non-covalente, seuls les échantillons à 0,1 wt% et 0,2 wt% sont isolants électrique et pourront présenter des propriétés piézoélectriques, tandis que ceux à 0,5 wt%, 1 wt%, 5 wt% et 10 wt%, conducteurs, seront étudiés en thermoélectricité.

III. Influence de la fonctionnalisation sur les propriétés électroactives

Dans cette partie, l'influence de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des composites va être investiguée. La présence de groupements fonctionnels à l'interface entre les nanotubes et la matrice polymère pourrait avoir un impact significatif.

III.1. Étude des phénomènes diélectriques

Les permittivités ont été mesurées par spectroscopie diélectrique dynamique, dans des conditions rigoureusement identiques à celles utilisées dans les chapitres précédents. La Figure 83 présente (a) les constantes diélectriques et (b) les pertes diélectriques mesurées, en fréquence, pour les échantillons chargés à 0,1 wt% avec les différents nanotubes fonctionnalisés.

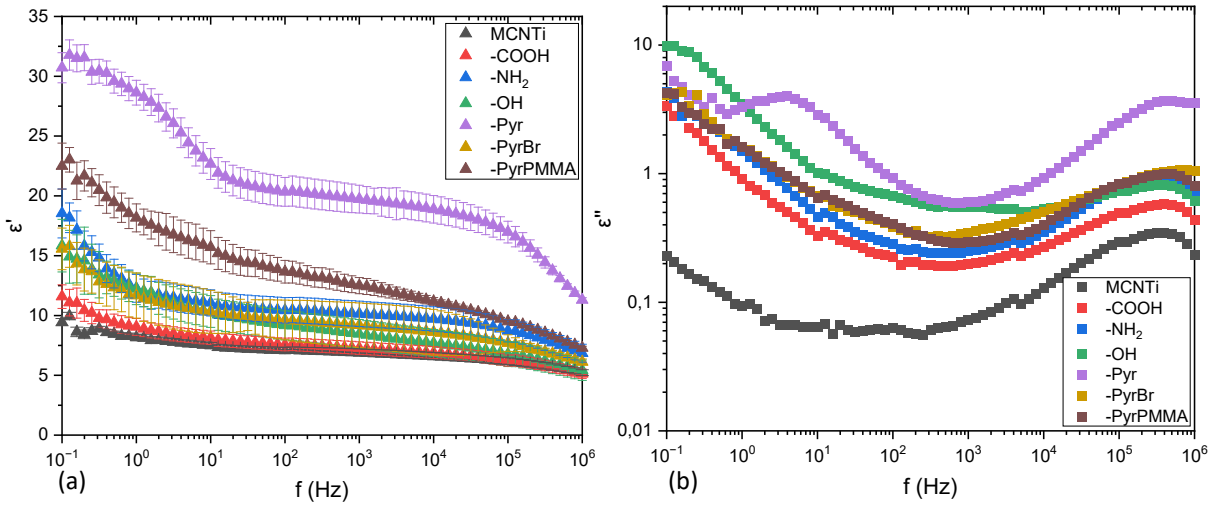


Figure 83. Courbes diélectriques en fonction de la fréquence et de la nature de la fonctionnalisation des nanotubes pour des composites à 0,1 wt% : (a) constante diélectrique et (b) pertes diélectriques.

La Figure 83.a montre un impact de la fonctionnalisation sur les constantes diélectriques mesurées. Elles sont toutes supérieures aux valeurs de références (MCNTi). Leurs profils sont différents mais une augmentation plus marquée est observée aux basses fréquences ($f < 10^0$ Hz). Il semble que la présence de groupements fonctionnels à la surface des nanotubes de carbone puisse augmenter le nombre de possibilités de formation de micro/nano-condensateurs dans le composite[313]. De plus, ces groupements chimiques, ou agents de fonctionnalisation, possèdent des porteurs de charges capables d'induire des dipôles et charges d'espace. Les profils des pertes diélectriques, présenté sur la Figure 83.b, sont similaires à celui observé pour l'échantillon de référence. Une forte diminution est observée à basses fréquences, jusqu'à atteindre un minimum de pertes entre 10^2 et 10^4 Hz. Ensuite, un pic de relaxation dipolaire, définie de type β dans les chapitres précédents, est observé aux hautes

fréquences. Cependant, les pertes diélectriques sont supérieures sur l'ensemble de la gamme fréquentielle pour toutes les fonctionnalisations.

Les composites chargés en MCNTi-f-c présentent des constantes diélectriques supérieures à celle mesurée sur l'échantillon de référence sur la gamme fréquentielle. La présence des groupements chimiques en surface induit des liaisons pendantes qui apportent des porteurs de charges capables d'augmenter la polarisation par charges d'espace[314]. Cette polarisation peut être observée aux basses fréquences, en raison de leurs temps de relaxation assez élevés ($f < 10^0$ Hz). Dans le cadre de composites à matrice P(VDF-co-TrFe) à température ambiante, elle peut se manifester sur les courbes de pertes diélectriques avec un pic de relaxation[242]. Cependant, comme le montre la Figure 83.b, le pic témoin de la polarisation par charges d'espace semble être masqué par la contribution de la conductivité électrique. De plus, l'hétérogénéité chimique entre la matrice et les groupements chimiques induit la formation de nouveaux dipôles. Ces derniers, caractérisés par des temps de relaxations plus courts, pourraient contribuer à la polarisation à des fréquences plus élevées (10^0 Hz < $f < 10^4$ Hz), expliquant donc l'augmentation des valeurs des constantes diélectriques au plateau (Figure 83.a). Parmi les fonctionnalisations covalentes, le groupement $-NH_2$ induit les constantes diélectriques les plus élevées, avec des pertes diélectriques parmi les plus faibles. Comme mentionné lors de l'étude de la structure (partie II), ces groupements ont une meilleure affinité chimique (liaisons dipôles-dipôles) avec les groupements $-CF_2$ du copolymère, ce qui pourrait augmenter la polarisation de charges d'espace et donc les constantes diélectriques, spécifiquement aux basses fréquences.

Toutefois, l'utilisation des MCNTi-f-nc induit les constantes diélectriques les plus élevées. Les cycles aromatiques adsorbés apportent des électrons π, provenant de leurs doubles liaisons conjuguées, qui peuvent se déplacer facilement à la surface des nanotubes. Ces charges sont piégées aux interfaces entre ces nanotubes fonctionnalisés et la matrice copolymère, entrainant une polarisation interfaciale augmentée, et donc une constante diélectrique plus élevée[315,316]. Comme mentionné dans le paragraphe ci-dessus, des pics de relaxations, témoins de la polarisation interfaciale, devraient être visibles sur le profil des pertes diélectriques (Figure 83.b). Ceux-ci semblent, de nouveau, masqués par la contribution de la conduction, à l'exception de MCNTi-Pyr. Pour ce dernier, un pic est observé à basse fréquence ($f < 10$ Hz). Cependant, sa dissymétrie, liée à la conduction, suggère que les relaxations dues à la polarisation interfaciale sont englobées dans celle-ci. Les valeurs maximales de constante diélectrique sont obtenues avec MCNTi-Pyr. La présence d'autres groupements fonctionnels volumineux (COOH, Br, PMMA) semble limiter l'augmentation observée pour MCNTi-PyrBr et MCNTi-PyrPMMA. La proportion de cycles aromatiques en contact avec la matrice est plus faible, ce qui pourrait diminuer la concentration d'électrons piégés à l'interface. De plus, -COOH, par exemple, pourrait limiter la hausse de constante diélectrique en entravant le transfert

de charges entre les nanotubes et la matrice[314]. La dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice peut aussi avoir un impact significatif[317]. Le greffage de chaînes de PMMA, qui ont une forte affinité avec la matrice fluorée, permet de conserver des constantes diélectriques élevées grâce, supposément, à un bon compromis entre une meilleure dispersion et une modification de la nature de l'interface entre les cycles aromatiques et le copolymère.

Le Tableau 29 regroupe les valeurs numériques de constantes diélectriques pour les échantillons avec 0,1 wt% de nanotubes fonctionnalisés. Toutes sont supérieures (une valeur est égale) à celles des échantillons de référence.

Tableau 29. Constantes diélectriques à différentes fréquences pour les composites chargés à 0,1% en nanotubes fonctionnalisés de natures différentes

	ε' (10^{-1} Hz)	**ε' (10^{0} Hz)**	**ε' (10^{3} Hz)**	**ε' (10^{5} Hz)**
MCNTi	9,5	7,5	6,9	6,2
-COOH	11,6	9,1	7,3	6,2
-NH_2	18,5	12,3	10,1	8,7
-OH	15,9	12,2	8,5	6,8
-Pyr	30,7	28,6	19,7	16,7
-PyrBr	15,6	11,7	9,2	7,7
-PyrPMMA	22,5	18,2	12,5	9,5

La Figure 84 présente les spectres diélectriques mesurées pour les échantillons chargés à 0,2 wt%. Le Tableau 30 synthétise les valeurs numériques obtenues.

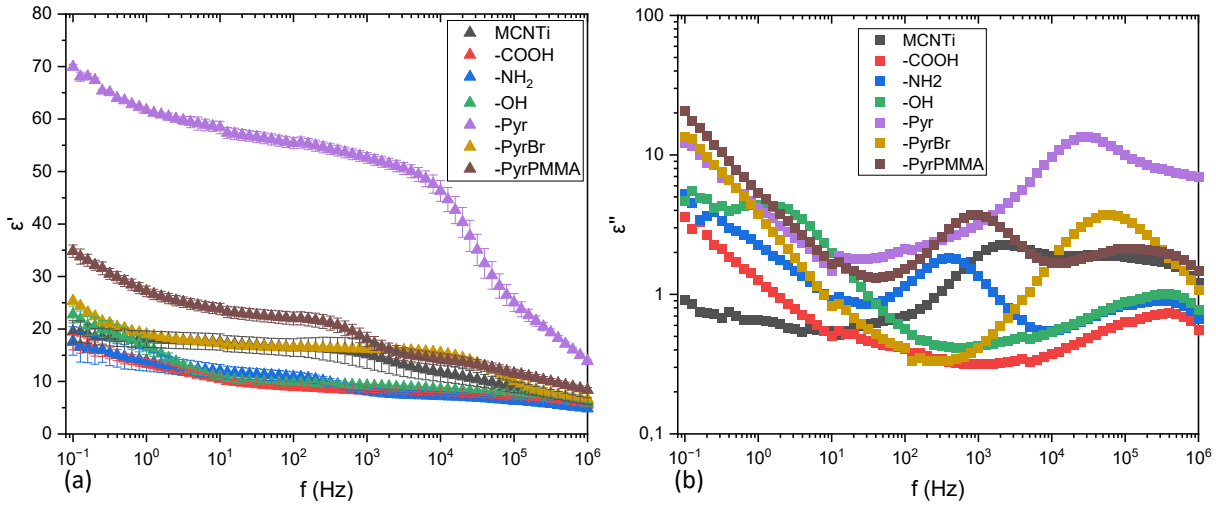


Figure 84. Courbes fréquentielles de la réponse diélectrique des composites chargés à 0,2wt% en nanotubes, en fonction de la nature de fonctionnalisation : constantes (a) et pertes (b) diélectriques

Tableau 30. Constantes diélectriques pour les composites à 0,2 wt% en nanotubes fonctionnalisés pour les différentes natures de fonctionnalisation, à différentes fréquences.

	ε' (10^{-1} Hz)	**ε' (10^{0} Hz)**	**ε' (10^{3} Hz)**	**ε' (10^{5} Hz)**
MCNTi	19,5	17,5	15,2	8,9
-COOH	17,5	13,5	8,2	6,8
-NH_2	17,7	13,9	8,1	6,3
-OH	22,8	16,6	9,2	7,5
-Pyr	69,9	61,7	52,3	25,0
-PyrBr	25,3	19,0	16,2	10,0
-PyrPMMA	34,8	27,2	18,0	11,5

Comme précédemment, les fonctionnalisations non-covalentes entraînent les constantes diélectriques les plus élevées. Similairement, cette observation résulte majoritairement de l'augmentation de polarisation interfaciale avec les porteurs de charges délocalisés grâce aux cycles aromatiques. Néanmoins, le pic de relaxation semble de nouveau confondu avec la contribution de la conduction électrique, très importante (Figure 84.b). De plus, la proximité de ces échantillons avec leur seuil de percolation électrique peut influer sur les constantes diélectriques, comme cela a été observé au chapitre 4, et expliquer les pertes élevées à basse fréquence. Cette observation pourrait également expliquer les valeurs de constantes diélectriques plus faibles obtenues avec les fonctionnalisations covalentes, par rapport aux MCNTi. Les seuils de percolation de ces composites sont plus élevés que celui du composite de référence. La polarisation par charges d'espace semble moins influente quand les fractions de nanotubes se rapprochent des seuils de percolation.

L'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés, par voie covalente ou non-covalente, impacte les propriétés diélectriques des composites étudiés. Lorsque les fractions de charges sont de 0,1 wt%, toutes les fonctionnalisations augmentent les constantes diélectriques par polarisations interfaciales ou de charges d'espace, par exemple. Cependant, pour les échantillons chargés à 0,2 wt%, cette augmentation est observée uniquement pour les fonctionnalisations non-covalentes.

III.2. Étude des propriétés ferroélectriques

Afin d'étudier les propriétés ferroélectriques des composites, les cycles d'hystérésis ferroélectriques ont été mesurés expérimentalement sur les films de composites chargés à 0,1 wt% de nanotubes fonctionnalisés. Les Figure 85, a et b, montrent, respectivement, les cycles obtenus pour un champ électrique appliqué de E = 650 kV.cm^{-1} et pour le champ électrique maximal applicable à l'échantillon, de façon reproductible, avant d'observer un claquage électrique. Pour ces derniers, on estime que les polarisations rémanentes et de saturation sont donc les valeurs maximales obtenables expérimentalement.

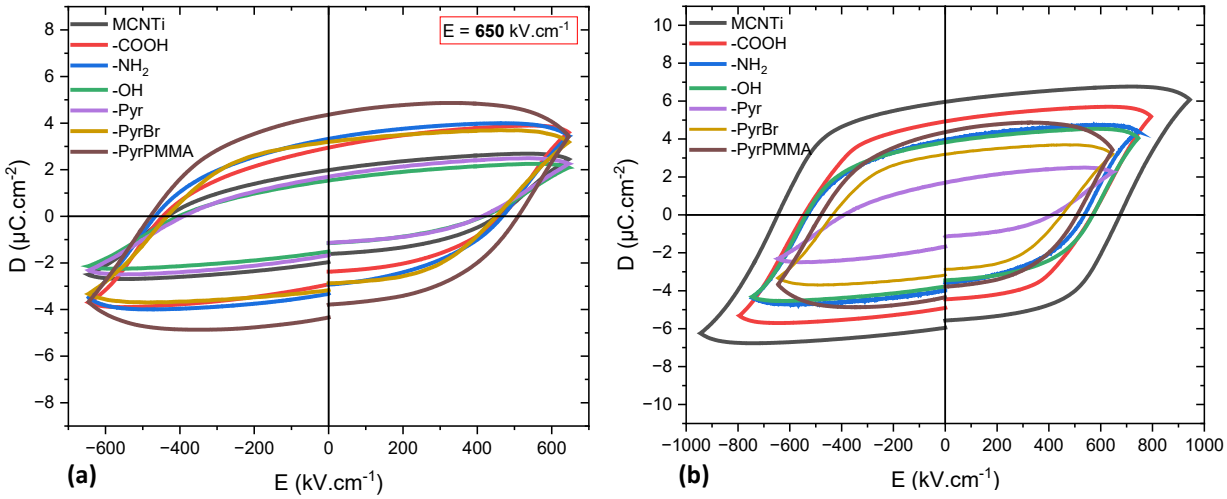


Figure 85. Cycles d'hystérésis pour les composites chargés en nanotubes fonctionnalisés de différentes natures à E = 650 kV.cm^{-1} (a) et E$_{'maximal'}$ (b)

La Figure 85.a montre que, pour des champs appliqués de E = 650 kV.cm^{-1}, champ pour lequel les échantillons n'ont pas tous atteint leur saturation respective, l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés semble augmenter, ou égaler, les valeurs de polarisations rémanentes par rapport au composite de référence.

Cependant, lorsque les champs appliqués sont maximaux et permettent d'atteindre la saturation pour chaque échantillon, les observations sont différentes. Les polarisations obtenues pour tous les composites chargés en nanotubes fonctionnalisés sont inférieures aux valeurs de référence (Figure 85.b). Dans un polymère semi-cristallin, l'augmentation de la proportion de phase cristalline ferroélectrique, composée de dipôles susceptibles d'être, et de rester, orientés, améliore ses propriétés ferroélectriques[318]. Comme le montrent la Figure 81 et le Tableau A. 8, la fonctionnalisation diminue le taux de cristallinité ainsi que la proportion de phase FE. Toutefois, la réponse ferroélectrique de ces composites résulte de la compétition entre, la proportion et la nature des phases cristallines, leur orientation, la dispersion des charges, mais aussi des défauts cristallins ou structurels

ou encore des pertes diélectriques qui rendent l'interprétation théorique complexe. Une étude approfondie aurait été nécessaire pour pouvoir conclure sur les mécanismes mis en jeu, et l'influence réelle de la nature de la fonctionnalisation.

Les polarisations mesurées sont bien inférieures pour les échantillons chargés en MCNTi-Pyr et MCNTi-PyrBr. Ils sont considérés à saturation pour un champ électrique appliqué de 650 $kV.cm^{-1}$. L'augmentation des pertes diélectriques pourrait favoriser les phénomènes de claquage à des champs électriques plus faibles, comme cela a été observé et discuté dans les chapitres 3 et 4. Dans ces conditions, les échantillons ne seraient probablement pas réellement saturés aux champs appliqués, expliquant les faibles valeurs de polarisations obtenues. De plus, les MCNTi-PyrPMMA entraînent l'arrondissement des cycles d'hystérésis ce qui s'explique par l'évolution d'un comportement ferroélectrique vers celui d'un isolant idéal. Le greffage des chaînes de PMMA, qui n'est pas un polymère ferroélectrique intrinsèque, affecte la capacité de réponse ferroélectrique de l'échantillon. Les polarisations résultantes sont donc diminuées. L'utilisation de nanotubes fonctionnalisés par voie covalente entraîne donc de meilleures réponses ferroélectriques. La proportion de phase cristalline ferroélectrique, plus élevée que pour les MCNTi-f-nc, et l'encombrement stérique diminué, pourraient expliquer ces observations.

Le Tableau 31 résume les valeurs de polarisations rémanentes et de saturation pour les échantillons chargés en nanotubes fonctionnalisés, pour les champs électriques appliqués caractéristiques.

Tableau 31. Valeurs des polarisations rémanentes et de saturation, à E = 650 $kV.cm^{-1}$ et E_{max}, en fonction de la nature de fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

	P_r ($\mu C.cm^{-2}$) **E = 650 $kV.cm^{-2}$**	**Ps ($\mu C.cm^{-2}$)** **E = 650 $kV.cm^{-2}$**	**P_r ($\mu C.cm^{-2}$)** **$E'_{max'}$**	**P_s ($\mu C.cm^{-2}$)** **$E'_{max'}$**
MCNTi	2,0	2,5	5,4	6,2
-COOH	2,9	3,6	5,0	5,2
-NH2	3,3	3,5	3,9	4,4
-OH	1,5	2,1	3,8	4,1
-Pyr	1,8	2,3	1,7	2,3
-PyrBr	3,3	3,3	3,3	3,3
-PyrPMMA	4,4	3,4	4,4	3,4

L'utilisation de nanotubes fonctionnalisés, par voie covalente ou non-covalente, diminue les propriétés ferroélectriques des échantillons. La fonctionnalisation impacte négativement la structure cristalline des composite, primordiale en ferroélectricité. De plus, l'encombrement stérique des groupements chimiques pourrait limiter la mobilité des phases cristallines du polymère, entrainant un impact négatif sur les propriétés ferroélectriques.

III.3. Impact sur les coefficients piézoélectriques théoriques

Selon la démarche présentée au chapitre 3, les coefficients piézoélectriques théoriques sont calculés à partir de la mesure des propriétés diélectriques et ferroélectriques. Les coefficients sont listés dans le Tableau 32 pour des fractions massiques de 0,1 wt%. La référence sélectionnée ici est l'échantillon chargé à 0,1 wt% en MCNTi, afin d'évaluer l'impact de la fonctionnalisation. Les valeurs de propriétés ferroélectriques choisies sont celles pour le champ électrique maximal appliqué pour chaque échantillon. Les rapports de coefficients piézoélectriques calculés pour les composites sont donc d_{33}(MCNTi-X)/d_{33}(MCNTi) (à 0,1 wt%), avec X l'agent de fonctionnalisation.

Tableau 32. Constantes diélectriques, polarisations rémanentes maximales et rapport de coefficients piézoélectriques en fonction de la nature de la fonctionnalisation, pour des composites chargés à 0,1 wt%.

Fonctionnalisation	**ε' (à f=10^{-1} Hz)**	**P_r (µC.cm^{-2})**	**d_{33}(MCNTi-X) / d_{33}(MCNTi)**
MCNTi	9,5	5,4	1
-COOH	11,6	5,0	1,1
-NH_2	18,5	3,9	1,4
-OH	15,9	3,8	1,2
-Pyr	30,7	1,7	1,1
-PyrBr	15,6	3,2	≈1,01
-PyrPMMA	22,5	4,4	1,9

Tous les rapports de coefficients piézoélectriques calculés sont supérieurs à 1, indiquant une augmentation des propriétés électroactives pour toutes les fonctionnalisations.

Parmi les fonctionnalisations, l'utilisation des MCNTi-PyrPMMA permet d'obtenir le rapport le plus élevé, ce qui suggère les meilleures propriétés électroactives. L'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés par voie non-covalente permet d'augmenter significativement les constantes diélectriques, via l'augmentation de la polarisation interfaciale. De plus, le greffage de PMMA limite la dimunition des propriétés ferroelectriques. Ce phénomène n'est pas compensé dans le cas des MCNTi-Pyr ou MCNTi-PyrBr, qui, malgré une constante diélectrique élevée, obtiennent un rapport très légèrement supérieur à 1. L'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés par voie covalente (MCNTi-f-c) entraîne des rapports supérieurs à 1. Il existe alors un bon compromis entre l'augmentation de constante diélectrique, due aux charges d'espace et aux dipôles induits, et une réduction limitée de la polarisation rémanente, qui peut s'expliquer par, notamment, une structure cristalline plutôt préservée.

IV. Influence de la fonctionnalisation sur les propriétés thermoélectriques

Dans cette quatrième et dernière partie, l'influence de l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés sur les propriétés thermoélectriques (conductivité thermique, coefficient Seebeck et figure de mérite) sera investiguée. Les propriétés mécaniques et la résistance en flexion, en corrélation avec les propriétés thermoélectriques, d'un échantillon prometteur seront également étudiées.

IV.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique des échantillons est reportée sur la Figure 86, en présence de la courbe de référence (MCNTi), en fonction de la nature de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone et de leurs fractions massiques. Le Tableau A. 10 présente les valeurs numériques ainsi que leurs incertitudes.

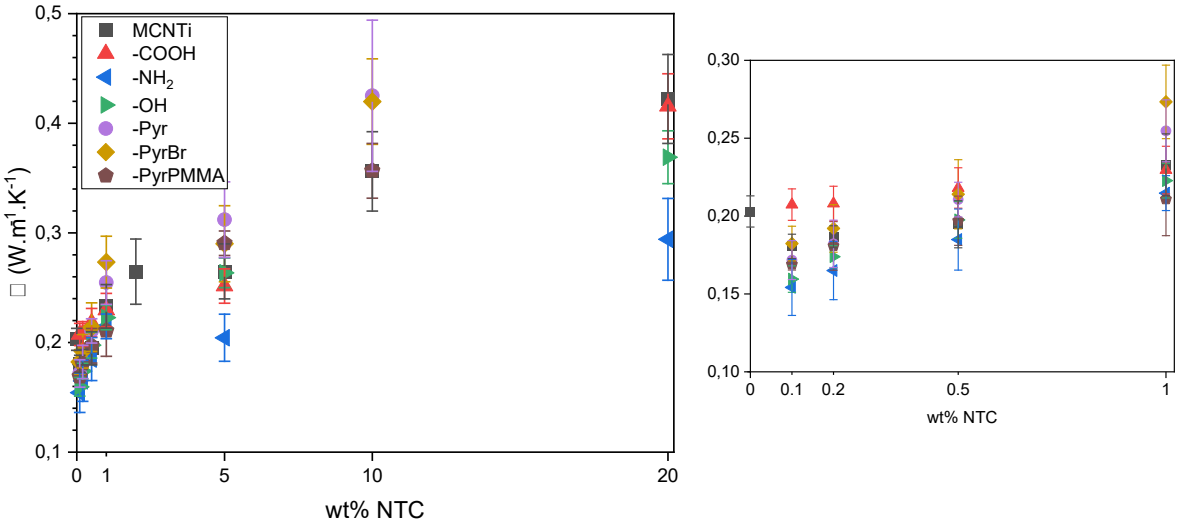


Figure 86. Conductivités thermiques en fonction de la fraction de NTC et de leur fonctionnalisation.

Les conductivités thermiques sont impactées par la fonctionnalisation des nanotubes ainsi que par sa nature. La fonctionnalisation par voie covalente semble diminuer les conductivités tandis que la fonctionnalisation par voie non-covalente tend à l'augmenter. Les valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature pour des composites similaires[210] et restent faibles (<1 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Cette faible conductivité thermique s'explique par la présence d'interfaces charges-matrice. Elles sont modifiées dans le cadre de la fonctionnalisation par l'introduction de groupements fonctionnels à la surface des nanotubes.

La fonctionnalisation par voie covalente introduit des groupements chimiques pouvant jouer le rôle de défauts, ainsi que des défauts structurels. Comme discuté lors de l'étude de la conductivité

électrique, ces défauts génèrent une zone de diffusion qui perturbe aussi la propagation des phonons[206]. Cependant, la diminution de conductivité thermique reste faible (< 10%) car cette dernière peut s'effectuer dans les structures tubulaires internes dans le cadre de nanotubes de carbone multifeuillets, qui ne sont pas affectés par la fonctionnalisation[207].

En revanche, l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés par voie non-covalente augmente les conductivités thermiques. Cette méthode préserve la structure graphitique des nanotubes, ne perturbant ainsi pas la conduction phononique. L'adsorption de molécules de pyrène, combinée à la contribution des groupements chimiques qui leur sont greffés, réduit les résistances thermiques interfaciales avec une matrice polymère[319]. Toutefois, l'impact est moindre dans le cas des MCNTi-PyrPMMA. La longueur des chaînes de PMMA pourrait entraver la conduction des phonons tandis qu'elle est favorisée dans le cas des MCNTi-Pyr et MCNTi-PyrBr par les liaisons pendantes courtes attachées aux pyrènes. De plus, l'affinité du PMMA avec la matrice pourrait améliorer le couplage aux interfaces, augmentant la diffusion de phonons.

IV.2. Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck volumique a été mesuré pour l'ensemble des échantillons chargés en nanotubes fonctionnalisés. Les résultats sont présentés sur la Figure 87 en fonction de la fraction de nanotubes et de leur nature (et reportés dans le Tableau A. 11).

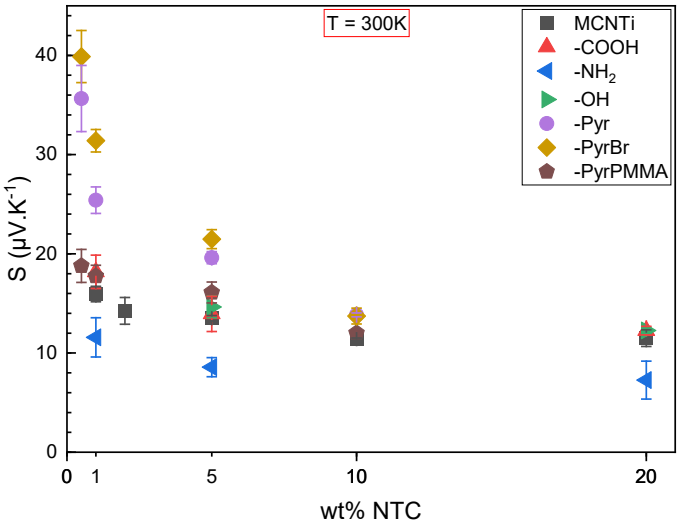


Figure 87. Coefficients Seebeck volumiques en fonction de la fraction de nanotubes et de leur fonctionnalisation.

Tous les coefficients Seebeck mesurés sont positifs. Les groupements fonctionnels agissent donc comme des électron-attracteurs, renforçant ainsi la conduction par porteurs majoritaires de type "trous". L'utilisation de nanotubes fonctionnalisés augmente les valeurs de coefficients Seebeck, à

l'exception des MCNTi-NH_2. Les valeurs obtenues sont similaires à celles observées sur des composites à matrice polymère isolant chargé en nanotubes de carbone fonctionnalisés [203,210].

Dans le cas des nanotubes fonctionnalisés par voie covalente, l'augmentation des coefficients Seebeck pouvait être attendue compte tenu de la diminution de la conductivité électrique[311]. La modification des hybridations des carbone sp^2 en sp^3 ainsi que des défauts structurels sont induits par la fonctionnalisation covalente. Cela créé des zones de diffusion de porteurs de charges, ce qui réduit leur concentration. De plus, l'ajout de charges à leur surface pourrait également modifier la forme de la densité d'états électronique des nanotubes de carbone proche du niveau de Fermi[320], liée au coefficient Seebeck par le terme " $(\frac{1}{n}\frac{dn(E)}{dE}+\frac{1}{\mu}\frac{d\mu(E)}{dE})_{E=E_F}$ " de l'Équation 13. Cependant, l'utilisation de MCNTi-NH_2 entraîne une diminution des coefficients Seebeck, les groupements NH_2 pouvant agir comme donneurs d'électrons dans une matrice fluorée[203]. Ils induisent une contribution de signe négatif au coefficient Seebeck global ; les valeurs mesurées sont donc inférieures aux valeurs de référence.

L'utilisation de nanotubes fonctionnalisés par voie non-covalente augmente les coefficients Seebeck mesurés, spécifiquement aux faibles taux de charges. Les échantillons avec seulement 0,5 wt% de MCNTi-Pyr et MCNTi-PyrBr obtiennent des valeurs respectives de (35,7 ± 3,3) $\mu V.K^{-1}$ et (39,9 ± 2,6) $\mu V.K^{-1}$. Elles sont largement supérieures à celles mesurées sur les échantillons de référence. Cependant, les fractions massiques sont très proches du seuil de percolation électrique calculé. La littérature montre que, proche de ce seuil, la densité de porteurs de charges décroit fortement, ce qui entraîne une augmentation exponentielle du coefficient Seebeck[321]. Toutefois, dans cette étude, les échantillons chargés à 1 wt% voient aussi leur coefficient Seebeck augmenté, ce qui démontre un réel impact de la fonctionnalisation. L'adsorption non-covalente de Pyrène, et ses cycles aromatiques, pourrait modifier la densité d'états électronique locale proche du niveau de Fermi du composite. À ce jour, à notre connaissance, aucune référence dans la littérature n'étudie directement ce phénomène pour des nanotubes de carbone. Néanmoins, Anothumakkool *et al.* ont montré un impact, par simulation numérique, de l'adsorption de molécules de Pyrène, ainsi que de certains dérivés, sur la structure électronique de feuilles de graphène[322]. L'ajout de groupements chimiques (-COOH, -CH_2COOH) sur les molécules de Pyrène, à l'image des groupements -OH ou -COOH-Br présents dans les agents de fonctionnalisation Pyr et PyrBr, amplifient cet impact. Bien qu'il faille prendre en compte l'influence de la courbure et du diamètre des nanotubes de carbone sur leur structure électronique[320], cette étude est une piste d'explication, en considérant les NTC comme des feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes. De plus, Sumanasekera *et al.* ont montré l'influence de l'adsorption d'un cycle aromatique conjugué sur le coefficient Seebeck d'un nanotube de carbone monofeuillet[323]. Ces études semblent mettre en évidence un effet de l'adsorption de molécules aromatiques, semblables

au pyrène, sur la densité d'états électroniques et le coefficient Seebeck de structure graphitique. L'extrapolation aux nanotubes fonctionnalisés par voie non-covalente dans cette étude offre une piste de réponse sur les résultats observés. Cette augmentation est plus modérée avec l'utilisation de Pyr-PMMA dont les longues chaînes isolantes semblent limiter la mobilité en porteurs de charges.

IV.3. Figures de mérite

À partir des mesures des trois paramètres thermoélectriques précédemment étudiés (S, σ et κ), les figures de mérite volumiques, à température ambiante (T = 300K), ont été calculées. Elles sont reportées sur la Figure 88 (et dans le Tableau A. 12) en fonction de la fraction de nanotubes ainsi que de la nature de leur fonctionnalisation.

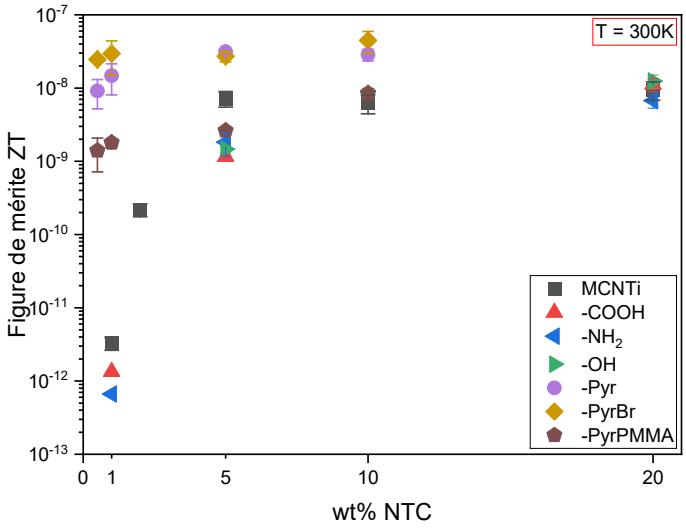


Figure 88. Valeurs de figure de mérite à 300K pour les composites avec les différents MCNT fonctionnalisés.

Comme attendu, l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés, et la nature de cette fonctionnalisation, a un impact significatif sur la figure de mérite. La fonctionnalisation par voie covalente tend à les réduire, tandis que celle par voie non covalente tend à les augmenter. Les valeurs obtenues (10^{-9} < ZT < 10^{-7}) sont cohérentes avec celles observées dans la littérature dans le cadre de mesures volumiques sur des composites à matrice polymère isolante chargés en nanotubes fonctionnalisés[203,210].

Les nanotubes de carbone fonctionnalisés par voie covalente (-NH_2, -COOH, -OH) induisent des figures de mérite moins élevées que celles observées avec les MCNTi non-fonctionnalisés. L'augmentation de coefficient Seebeck ainsi que la diminution de conductivité thermique ne permettent pas de compenser la forte diminution de conductivité électrique. Cependant à 20 wt%, les ZT obtenues sont similaires à celle du composite de référence. Cette observation corrobore les

résultats de conductivité électrique où la fonctionnalisation a un impact moindre à ces fractions de nanotubes. L'influence majoritaire de la conductivité électrique est de nouveau mise en évidence.

La fonctionnalisation par voie non-covalente induit des évolutions différentes. Les échantillons faiblement chargés (avec 0,5 wt% et 1 wt%) présentent des figures de mérite largement augmentées, de 3 à 4 ordres de grandeurs, pour les trois types d'agents de fonctionnalisation. Cette amélioration résulte des augmentations simultanées de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck. Dans le cas des MCNTi-Pyr et MCNTi-PyrBr, les ZT obtenues dépassent les valeurs maximales obtenues avec les MCNTi, à des fractions bien plus faibles (0,5 wt% vs > 20 wt%). Pour ces nanotubes fonctionnalisés, aux fractions les plus élevées, les figures de mérite restent supérieures à celles de référence, grâce aux augmentations de S et σ. En revanche, l'utilisation de MCNTi-PyrPMMA entraîne une diminution de la figure de mérite, principalement à cause de la baisse de conductivité électrique induite par les chaînes de PMMA.

Il est particulièrement intéressant de noter que les échantillons contenant seulement 0,5 wt% de nanotubes fonctionnalisés par voie non-covalente présentent des propriétés thermoélectriques. Pour de telles fractions de nanotubes, le matériau conserve les propriétés mécaniques du polymère (flexibilité et ductilité). De plus, dans le cas des MCNTi-Pyr et MCNTi-PyrBr, les propriétés thermoélectriques obtenues sont supérieures à celles d'un échantillon chargé à plus de 20 wt% en MCNTi.

IV.4. Évolution des propriétés thermoélectriques en fonction d'une sollicitation mécanique

À l'issue de l'étude des propriétés thermoélectriques, les composites chargés avec seulement 0,5 wt% en MCNTi-f-nc se sont révélés particulièrement prometteurs. Des caractérisations mécaniques ont ainsi été réalisées afin de vérifier si les propriétés de ductilité et de flexibilité, conférées par la matrice, étaient maintenues grâce aux faibles fractions de nanotubes, le tout en conservant les performances thermoélectriques. Cependant, seul l'échantillon chargé en MCNTi-Pyr a été analysé.

La Figure 89 montre la courbe contrainte-déformation obtenue, à température ambiante, pour cet échantillon. Elle est comparée à celle obtenue avec les MCNTi, pour des fractions massiques équivalentes (0,5 wt%).

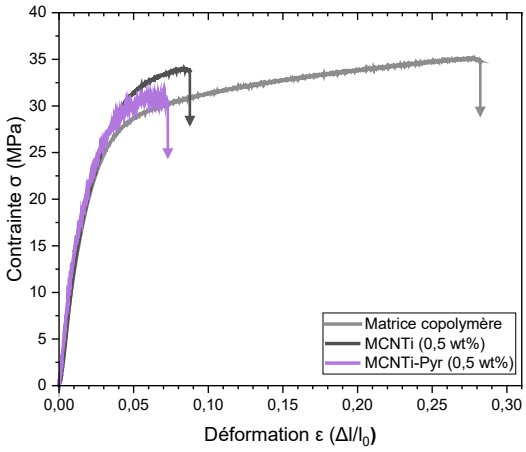


Figure 89. Courbes contrainte-déformation pour la matrice copolymère (gris) et les composites chargés à 0,5 wt% en MCNTi (noire) et MCNT-Pyr (violette)

Tableau 33. Propriétés mécaniques du copolymère et des composites chargés à 0,5 wt% en MCNTi et MCNTi-Pyr.

	Copolymère	**MCNTi (0,5 wt%)**	**MCNTi-Pyr (0,5 wt%)**
Module de Young (MPa)	1111 ± 34	1290 ± 30	1437 ± 58
Contrainte à la rupture (MPa)	34,8 ± 1,7	33,9 ± 1,6	30,4 ± 3,5
Allongement à la rupture (%)	28,1 ± 0,7	8,9 ± 2,2	7,2 ± 1,5

L'échantillon chargé à 0,5 wt% en MCNTi-Pyr conserve un comportement mécanique similaire à celui d'un polymère thermoplastique : une zone de déformation élastique, suivi d'une zone de déformation plastique (mise en évidence par l'apparition d'un plateau), puis une zone de rupture. Cependant, l'allongement à la rupture est fortement diminué.

La fonctionnalisation non-covalente des nanotubes entraîne la diminution de l'allongement à la rupture mais l'augmentation du module d'Young, par rapport au copolymère et également à l'échantillon chargé en nanotubes non-fonctionnalisés. La mobilité des chaînes de polymères, due à l'augmentation des interactions charges-matrice et/ou de la gêne stérique induite par les molécules de pyrène adsorbées, pourrait être diminuée entraînant une rupture anticipée. Cependant, ces groupements semblent induire un transfert de charge plus efficient entre les charges et la matrice, grâce à l'affinité avec la matrice, résultant en une augmentation du module d'Young. La contrainte à la rupture n'est pas impactée de manière significative.

Toutefois, il est important de noter que le comportement ductile du composite, amené par la matrice polymère, est conservé.

Afin de reproduire une mise en situation de l'échantillon et d'observer l'évolution de ses performances thermoélectriques après différentes sollicitations mécaniques, des essais par flexions 3-

points ont été réalisés. Les conditions sélectionnées (f = 10 Hz, ε = 5%) permettent de simuler un cas d'usage assez extrême. Le Tableau 34 présente l'évolution des propriétés thermoélectriques après 0, 100, 1000 et 10 000 cycles de flexion.

Tableau 34. Évolution des propriétés thermoélectriques en fonction du nombre de cycles de flexion 3-points subis.

Nombre de cycles	S ($\mu V.K^{-1}$)	κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	σ ($S.m^{-1}$) ($.10^3$)	ZT ($.10^9$)
0	35,7 ± 3,3	0,21 ± 0,01	5,1 ± 0,3	9,14 ± 3,94
100	37,8 ± 0,3	0,20 ± 0,01	7,3 ± 0,4	15,6 ± 1,10
1000	35,3 ± 1,0	0,20 ± 0,01	2,5 ± 0,5	4,69 ± 0,95
10 000	31,2 ± 2,0	0,20 ± 0,01	1,0 ± 0,5	1,62 ± 0,37

Cette sollicitation mécanique cyclique impacte les propriétés thermoélectriques de l'échantillon. Elle entraîne une évolution nette des grandeurs mesurées (S, σ et ZT) en fonction du nombre de cycles. Pour un faible nombre de cycles (<100), une amélioration des propriétés thermoélectriques est observée : S et σ augmentent simultanément, entrainant une figure de mérite ZT améliorée. Cette évolution pourrait s'expliquer par une relaxation des contraintes, par exemple la réduction des défauts de structure, ou par un réarrangement spatial des charges, induits par la sollicitation mécanique. Cependant, entre 100 et 1000 cycles, les performances thermoélectriques commencent à se dégrader progressivement, jusqu'à atteindre, après 10 000 cycles, une valeur environ neuf fois inférieure à celle de l'échantillon non soumis à la flexion. Cette diminution s'explique par les baisses simultanées de conductivité électrique et de coefficient Seebeck. Lorsque la sollicitation devient trop importante, des fissures peuvent apparaître à l'échelle macroscopique ce qui peut altérer les propriétés de transport électronique au sein du composite. Une étude microscopique aurait été intéressante afin d'observer la nature des déformations induites par ces contraintes mécaniques de flexion.

Il est important de souligner que cette étude démontre la conservation des performances thermoélectriques de l'échantillon après plus de cent cycles. De plus, les conditions d'essai, volontairement choisies comme extrêmes, excèdent largement celles rencontrées en conditions d'usage réel. Les dispositifs (montres, capteurs, etc) sont rarement exposés à de telles sollicitations.

IV.5. Conclusions sur l'impact de la fonctionnalisation sur les propriétés thermoélectriques

Cette dernière partie a permis de conclure sur l'influence de l'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés sur les propriétés thermoélectriques.

La fonctionnalisation par voie covalente entraîne une diminution de la conductivité thermique des échantillons grâce à la création de défauts induisant des zones de diffusion. Ces zones de défauts entraînent également l'augmentation du coefficient Seebeck. Toutefois, la baisse de conductivité électrique, induite par les groupements chimiques, conduit à une diminution globale de la figure de mérite.

La fonctionnalisation par voie non-covalente conduit, dans la majorité des échantillons étudiés, à une amélioration des figures de mérite. Une légère hausse de la conductivité thermique, avec la préservation des structures carbonées, est observée. Néanmoins, le coefficient Seebeck est fortement augmenté, spécifiquement avec les agents de fonctionnalisation Pyr et PyrBr. L'adsorption de cycles aromatiques semble modifier la structure électronique de bandes proche du niveau de Fermi. Grâce à l'amélioration concomitante de la conductivité électrique, les figures de mérites sont supérieures à celles obtenues avec les nanotubes non-fonctionnalisés. De plus, des échantillons avec seulement 0,5 wt% voire 1 wt% montrent des performances thermoélectriques prometteuses.

De fait, une étude mécanique d'un échantillon à 0,5 wt% en MCNTi-Pyr a été réalisée. Les propriétés mécaniques (allongement à la rupture, module d'Young) sont impactées mais l'échantillon conserve la ductilité et la flexibilité amenées par la matrice polymère. Pour finir, l'étude de l'évolution des propriétés thermoélectriques lorsque cet échantillon est soumis en flexion a montré une conservation de ces dernières pendant plus de 100 cycles, pour des sollicitations extrêmes.

Conclusions du chapitre 5

Premièrement, nous avons pu réaliser la fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone au sein du laboratoire en utilisant des agents de fonctionnalisation peu communs. Des analyses ont été menées afin de valider cette fonctionnalisation puis les échantillons ont pu être élaborés. Dans un but de comparaison, des nanotubes fonctionnalisés par voie covalente, disponibles commercialement, ont aussi été utilisés pour élaborer des échantillons.

Ensuite, nous avons pu étudier l'impact sur les propriétés des composites obtenus. Premièrement, la structure cristalline est impactée par tous les nanotubes fonctionnalisés, avec notamment une diminution du taux de cristallinité. Les phénomènes de conduction électrique sont aussi modifiés. Les fonctionnalisations covalentes diminuent les conductivités électriques et augmentent les seuils de percolation électrique, à cause de la présence des groupements chimiques covalents agissant comme des défauts structurels. La tendance est inversée pour les fonctionnalisations non-covalentes grâce à l'adsorption des cycles aromatiques qui ne dégrade pas la structure graphitique et qui semblent améliorer les phénomènes de transport.

Dans un troisième temps, nous avons étudié l'influence de ces fonctionnalisations sur les propriétés électroactives. Les constantes diélectriques sont augmentées par l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés grâce à l'augmentation des polarisations interfaciales ou de charges d'espace, mais les propriétés ferroélectriques sont diminuées à cause de l'impact sur la structure cristalline. Les coefficients piézoélectriques résultants sont, dans l'ensemble, tout de même augmentés.

Pour finir, nous avons investigué les propriétés thermoélectriques. Les fonctionnalisations covalentes permettent d'abaisser la conductivité thermique et d'augmenter les coefficients Seebeck, grâce aux défauts structurels, mais les figures de mérite sont diminuées à cause des conductivités électriques. Les fonctionnalisations non-covalentes augmentent légèrement les conductivités thermiques et très significativement les coefficients Seebeck, grâce aux cycles aromatiques adsorbés qui semblent modifier la structure électronique des échantillons. Avec l'augmentation des conductivités électriques, les figures de mérite obtenues sont supérieures. De plus, des échantillons faiblement chargés (0,5 wt% notamment) présentent des performances thermoélectriques supérieures à un échantillon chargé à 20% en nanotubes non-fonctionnalisés. De ce fait, une étude complémentaire par flexion 3-points a été effectuée afin de simuler des conditions d'usage réelle sur un de ces échantillons. Les résultats offrent des bonnes perspectives car il conserve ses propriétés thermoélectriques après plus de cent cycles malgré des conditions de sollicitation sévères.

Conclusions & Perspectives

Conclusions générales

Durant la dernière décennie, deux domaines se sont rapidement développés de manière non conjointe : la récupération d'énergie et sa conversion en électricité, et l'électronique organique et/ou souple. Les semi-conducteurs à base de polymères ont montré, à température ambiante, là où se concentre l'essentiel des pertes de chaleur, des propriétés intéressantes nécessaires pour obtenir une bonne figure de mérite thermoélectrique : une conductivité électrique élevée, un coefficient Seebeck suffisant et une faible conductivité thermique. Par ailleurs, les polymères fluorés tels que le PVDF et le P(VDF-co-TrFE) ont montré des performances piézoélectriques prometteuses pour réaliser des dispositifs de récupération d'énergie mécanique souples, inaccessibles aux céramiques, performantes mais rigides. L'étude des relations structure-propriétés dans ces systèmes organiques demeure original, où de nombreuses questions restent en suspens.

L'objectif de cette thèse était l'étude d'un matériau flexible aux propriétés piézoélectriques et thermoélectriques ajustables. Le choix s'est porté sur un composite à matrice polymère piézoélectrique, le P(VDF-co-TrFE) 80/20, avec pour charges conductrices des nanotubes de carbone. L'approche envisagée consistait à induire des propriétés piézoélectriques ou thermoélectriques, uniquement en modifiant la fraction volumique de charges.

Dans la première partie expérimentale, ces travaux de thèse ont montré que l'utilisation de nanotubes de carbone multifeuillets, dans la matrice P(VDF-co-TrFE), peut améliorer les propriétés piézoélectriques du composite ou conférer des propriétés thermoélectriques, en fonction de la fraction de nanotubes. L'étude des propriétés mécaniques a mis en évidence la conservation du caractère ductile et flexible de la matrice jusqu'à 5 wt% en nanotubes. Ensuite, pour des fractions de charges inférieures au seuil de percolation électrique, les nanotubes augmentent la constante diélectrique ainsi que la polarisation rémanente, toutes deux reliées au coefficient piézoélectrique. Ce dernier n'a pu être mesuré expérimentalement. Lorsque la fraction en nanotubes dépasse le seuil de percolation, leur présence confère des propriétés de conduction électrique et, de fait, thermoélectriques. Cependant, les valeurs obtenues avec ces nanotubes de carbone restent faibles ($ZT \approx 10^{-8}$), principalement dû aux faibles valeurs de conductivités électriques, mesurées dans le volume. Une étude complémentaire a montré que les échantillons étudiés s'organisaient sous forme de "mille-feuilles", avec des couches superposées parallèle de MCNT/P(VDF-co-TrFE) dans l'épaisseur des films. Les faibles conductivités électriques observées ($\sigma_{max} < 10$ S.m^{-1}) peuvent être attribuées au caractère volumique des mesures.

Dans la seconde partie, différentes charges conductrices ont été étudiées. Trois types de nanotubes ont été investigués, induisant chacun des impacts différents. Les MCNTi, étudiés dans la

première partie et choisis comme “référence”, confèrent les taux de cristallinité les plus élevés et les conductivités thermiques les plus faibles. L’utilisation de nanotubes de carbone monofeuillets (SCNTi) induit des coefficients Seebeck et des conductivités électriques plus élevés, et donc des figures de mérites supérieures. Ces résultats, obtenus dans le volume, ont été confirmés par les mesures “in-plane” de propriétés de films minces, par le TFA. Cette étude complémentaire a permis d’obtenir des figures de mérite proches de 10^{-2} avec les SCNTi. De plus, elle a mis en lumière un impact potentiel de la matrice polymère, et de sa structure cristalline, sur les paramètres thermoélectriques (S et κ principalement). Enfin, l’utilisation d’un autre type de nanotubes multifeuillets (MCNTn) semble être le meilleur compromis dans le développement de matériaux aux propriétés ajustables. Ils améliorent les propriétés thermoélectriques, en comparaison des échantillons de référence. Ils induisent également de meilleures propriétés électroactives (P_r, ε’) qui se traduisent par des coefficients piézoélectriques théoriques améliorés. Un essai avec des nanofils métalliques d’argent ne s’est pas montré concluant sur les propriétés thermoélectriques, malgré une conductivité électrique élevée.

Pour finir, la troisième partie expérimentale s’est intéressée à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone multifeuillets. Un protocole de fonctionnalisation par voie non-covalente a été optimisé et mis en œuvre au sein du laboratoire. Les nanotubes fonctionnalisés par voie covalente, commerciaux, présentent un effet positif uniquement pour les propriétés électroactives. Toutefois, la fonctionnalisation par voie non-covalente, avec des agents de fonctionnalisation dérivés du pyrène, permet d’améliorer les propriétés piézoélectriques et thermoélectriques des composites. Les phénomènes de percolation électrique sont aussi impactés. En effet, des échantillons avec seulement 0,5 wt% de nanotubes fonctionnalisés par voie non-covalente présentent des propriétés thermoélectriques. En raison de leurs coefficients Seebeck élevés (> 30µV.K^{-1}), les figures de mérite résultantes sont supérieures à celles obtenues avec 50 wt% de nanotubes non-fonctionnalisés. L’étude des propriétés mécaniques, d’un échantillon prometteur, a confirmé qu’il conservait la flexibilité et la ductilité de la matrice, et maintenait ses propriétés thermoélectriques après 100 cycles de flexion.

Ainsi, nous avons pu montrer dans le cadre de cette thèse qu’il était possible d’ajuster les propriétés piézoélectriques et/ou thermoélectriques en fonction de la fraction en nanotubes de carbone. La fonctionnalisation de ces derniers, par voie non-covalente avec des agents de fonctionnalisation dérivés du pyrène, s’est montrée prometteuse. De plus, la structure cristalline de la matrice polymère a un impact significatif sur les propriétés électroactives, mais peut également en avoir un sur les propriétés thermoélectriques.

Perspectives

Bien que les performances des composites étudiés dans ce travail demeurent modestes, plusieurs voies d'améliorations semblent prometteuses.

L'étude des propriétés piézoélectriques expérimentales mérite d'être approfondie. Bien que des résultats encourageants aient été obtenues (P_r, ε'), cette thématique ne reste que partiellement explorée. Le développement et l'utilisation de nouvelles méthodes de polarisation au sein du laboratoire, par exemple avec l'utilisation de plasmas froids ou l'application de champs électriques alternatifs en température, seraient des voies intéressantes. Elles pourraient permettre la polarisation effective des échantillons, malgré la présence de charges conductrices qui compliquent les méthodes classiques. La mise en œuvre de telles techniques expérimentales pourrait donc conduire à la mesure effective du coefficient piézoélectrique, complétant la compréhension des propriétés fonctionnelles de ces matériaux.

Les analyses conduites via le TFA ont confirmé que les films minces présentaient des propriétés thermoélectriques plus élevées que les films épais. Il semblerait donc pertinent d'espérer améliorer encore le ZT avec de vrais films minces, c'est-à-dire avec une épaisseur inférieure à 1 µm. Par ailleurs, les résultats obtenus en fonction de la température suggèrent un impact de la structure cristalline de la matrice polymère sur les propriétés thermoélectriques observées. Il pourrait être pertinent d'explorer d'autres matrices P(VDF-co-TrFE) présentant une fraction de motifs TrFE différente. Cela permettrait d'abaisser la température de Curie, augmentant ainsi l'intervalle entre cette dernière et la température de fusion, afin de multiplier les points de mesure dans l'état paraélectrique de la matrice. Afin d'affiner cette étude, des analyses par WAXS en température ou par DSC permettraient de compléter ces observations.

Les travaux menés sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone multifeuillets ont mis en évidence un impact positif sur les propriétés piézoélectriques et thermoélectriques. De plus, l'étude comparative sur les différents types de nanotubes a révélé de meilleures performances dans le cas des nanotubes monofeuillets, par rapport à leurs homologues multifeuillets. Une piste intéressante serait d'étudier la fonctionnalisation de nanotubes de carbone monofeuillets afin d'évaluer leur influence sur les propriétés thermoélectriques et piézoélectriques, plus spécifiquement dans le cas de films minces. Une étude plus approfondie de cette fonctionnalisation serait pertinente, avec notamment la réalisation d'analyses spectroscopiques et microscopiques ou la détermination de la structure électronique locale des nanotubes fonctionnalisés. L'utilisation de nanotubes de carbone doublefeuillets, qui ont montré des propriétés électroniques remarquables[324], pourrait aussi être intéressante afin d'améliorer les valeurs de figure de mérite, voire les propriétés piézoélectriques.

Le développement de générateurs thermoélectriques requiert la combinaison de modules de type p ($S > 0$) et de type n ($S < 0$). Les résultats expérimentaux ont montré que la majorité des nanotubes de carbone étudiés induisent des coefficients Seebeck positifs. Cependant, ceux obtenus avec les MCNTi-NH_2 ont mis en évidence que le groupement fonctionnel peut influencer sur le signe du coefficient Seebeck. Par ailleurs, la fonctionnalisation par voie non-covalente amène des propriétés thermoélectriques supérieures. En ce sens, la synthèse de nouveaux agents de fonctionnalisation pourraient permettre d'obtenir de meilleures performances thermoélectriques avec des coefficients Seebeck négatifs. La conception de modules thermoélectriques de type p ou de type n pourrait être envisagée uniquement en modifiant l'agent de fonctionnalisation, à partir d'un unique protocole d'élaboration et d'une même matrice polymère.

Ainsi, un dispositif hybride flexible combinant générateur thermoélectrique et générateur piézoélectrique pourrait être envisagé, reposant sur un unique protocole d'élaboration, une seule matrice polymère et un unique type de charges. L'énergie thermique et l'énergie mécanique pourraient ainsi être captées simultanément dans ce système intégré. Par exemple, un tel dispositif pourrait être appliqué à une montre connectée, avec un bracelet en matériau piézoélectrique exploitant les mouvements de poignets ou de bras, et un module thermoélectrique placé sous le cadran utilisant la chaleur corporelle.

ANNEXES

Tableau A. 1. Principaux paramètres utilisés et observations réalisées afin d'optimiser le protocole d'élaboration.

Test n°	Solvant	Protocole	Observations
1	Acétone	NTC : plongeur US (3*10s + 3*20s) Copolymère : AM (20 min) Composite : AM (10 min) + bain US (10 min)	Mauvaise dispersion (visuellement)
2	DMF	NTC : plongeur US (3*10s + 3*20s) Copolymère : AM (20 min) Composite : AM (10 min) + bain US (10 min)	Plongeur US à éviter (pertes de NTC + solvant évaporé) + mauvaise dispersion finale
3	Acétone	NTC : 3*30 min bain US Copolymère : AM (2h30) Composite : AM (3h) + + bain US (2*30 min)	Mauvaise dispersion (visuellement) Préférer le DMF que l'Acétone
4	DMF	NTC : 3*30 min bain US Copolymère : AM (2h30) Composite : AM (3h) + + bain US (2*30 min)	Meilleure dispersion mais pas optimale
5	DMF	NTC : 3*30 min bain US Copolymère : AM (2h) Composite : AM (3h) + + bain US (3*30 min)	Meilleure dispersion mais pas optimale
6	DMF	NTC : bain US (2h) Copolymère : AM (2h) Composite : AM 2h – bain US (1h) (x2)	
7	DMF	NTC : bain US (1h), AM (1h) (x2) Copolymère : AM (2h) Composite : AM 2h – bain US (1h) (x2)	
8 (test de l'impact du plongeur à US)	DMF	NTC : plongeur US (3*30s), AM (1h) (x2) Copolymère : AM (2h) Composite : AM 2h – bain US (1h) (x2)	Impact négatif du plongeur à US : différence sur les DSC observées + conductivités électriques plus faibles + moins bonne dispersion (MEB)
8-bis	DMF	NTC : bain US (1h), AM (1h) (x2) Copolymère : AM (2h) Composite : AM 2h – bain US (1h) (x2)	
9	DMF	NTC : bain US (30 min), AM (1h) (x2) Copolymère : AM (2h) Composite : AM 2h – bain US (30 min) – AM (2h)	Bonne dispersion (MEB) + Reproductibilité sur les mesures à différents taux de charges (DSC, Seebeck, conductivités électriques)

Annexe n°1 : Etude ATG des MCNTi et des MCNTn.

Une étude par analyse thermogravimétrique a été réalisée, sous atmosphère oxydante, afin d'observer le comportement en température de nanotubes multifeuillets de nature différente. Premièrement, les MCNTi commencent leur dégradation à des températures inférieures à celles des MCNTn ($T(95\%)_{MCNTi}$ = 440 °C ; $T(95\%)_{MCNTn}$ = 500 °C). Les plus grandes pertes de masse se produisent pour ces deux types de nanotubes entre 500 et 600°C, conformément à ce qui a été énoncé au chapitre 3, températures caractéristiques de la dégradation des feuillets des nanotubes. La température de fin de dégradation est similaire, autour de 600-610°C. Cependant, on remarque que, pour les MCNTn, la masse résiduelle est d'environ 10% tandis qu'elle est uniquement de 2% pour les MCNTi. Les MCNTi sont donc plus "purs" que les MCNTn, avec le retrait, supposé, des catalyseurs métalliques par une étape de purification consécutive à la synthèse. Néanmoins, cette étape semble induire la présence de groupements chimiques à la surface des MCNTi, qui sont responsables du début de décomposition observée à des températures inférieures. La température d'oxydation de ces groupements chimiques contenant de l'oxygène est estimée entre 300 et 450°C [325]. Cette étude nous montre que les MCNTi ont subi une étape de purification qui a entrainé l'apparition de groupements chimiques, principalement hydroxyles, à la surface de ces tubes.

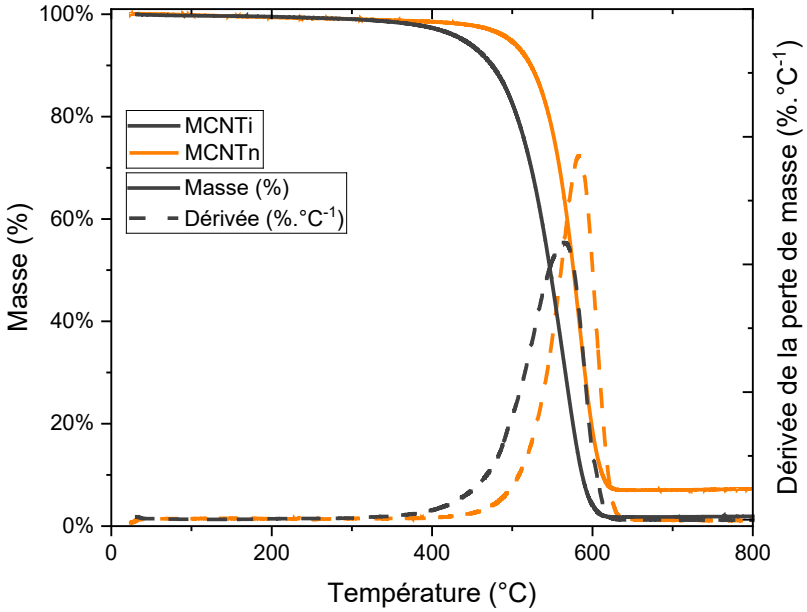


Figure A. 1. Thermogrammes ATG des MCNTi (noir) et MCNTn (orange) sous atmosphère oxydante.

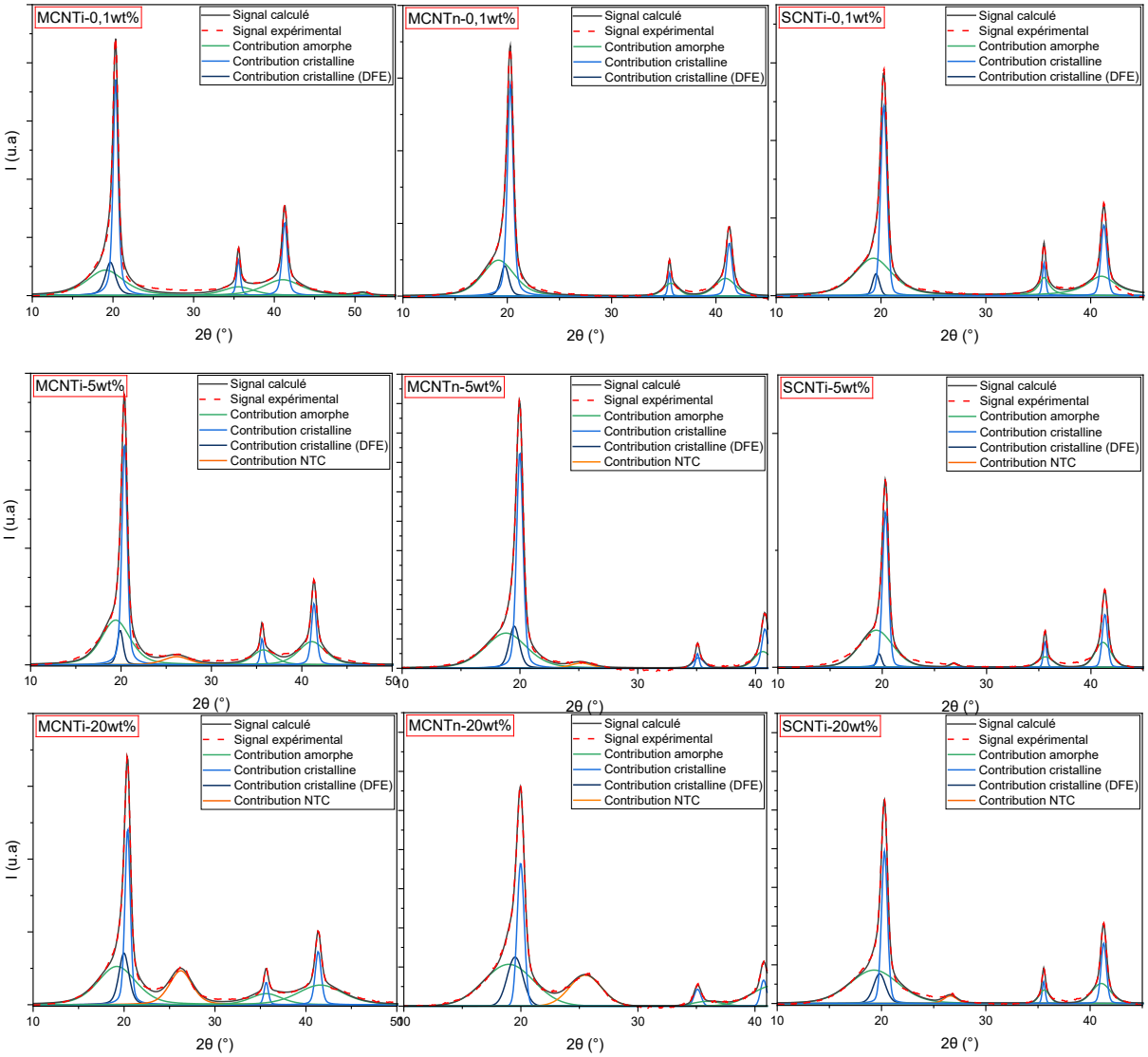


Figure A. 2. Diffractogrammes déconvolués pour les échantillons chargés en MCNTi, MCNTn et SCNTi (de gauche à droite) (de haut en bas) à 0,1 wt%, 5 wt% et 20wt% (de haut en bas).

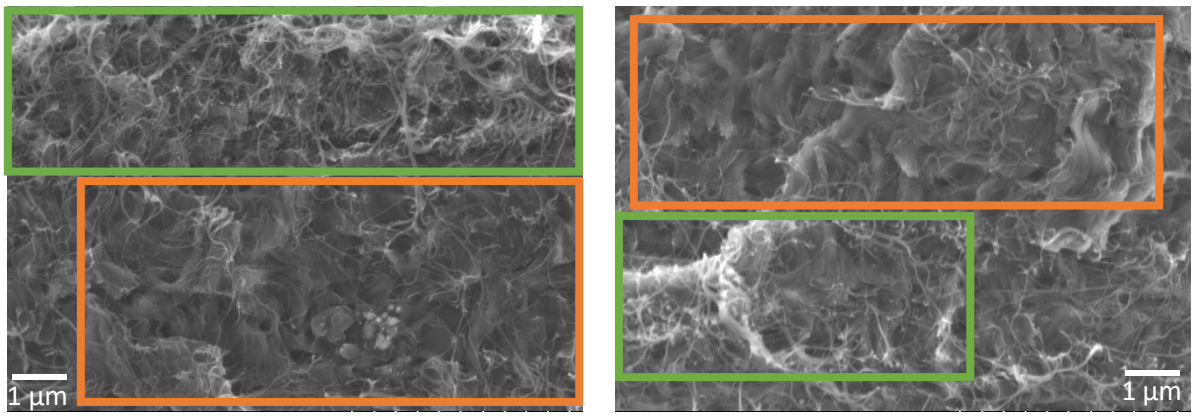


Figure A. 3. Images MEB des sections transversales d'échantillons SCNTi/P(VDF-co-TrFE) cryofracturés : en vert, zones surchargées en SCNTi ; en orange : zones déplétées en SCNTi.

Tableau A. 2. Valeurs numériques des conductivités électriques des différents type de NTC.

Fraction NTC	σ_{MCNTi}	σ_{MCNTn}	$\frac{\sigma_{MCNTn}}{\sigma_{MCNTi}}$	σ_{SCNTi}	$\frac{\sigma_{SCNTi}}{\sigma_{MCNTi}}$
0,1 wt%	$(1,0 \pm 0,1).10^{-10}$	$(2,2 \pm 0,7).10^{-10}$	2,2	$(2,0 \pm 0,2).10^{-10}$	2
0,2 wt%	$(1,0 \pm 0,1).10^{-9}$	$(3,2 \pm 0,5).10^{-9}$	3,2	$(1,1 \pm 0,1)\ .10^{-3}$	10^6
2 wt%	$(9,5 \pm 0,2).10^{-4}$	$(9,0 \pm 0,1).10^{-2}$	95	$(3,0 \pm 0,5).10^{-2}$	33
5 wt%	$(3,5 \pm 0,8).10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1).10^{-1}$	3	$(9,0 \pm 1,0).10^{-2}$	2,6
10 wt%	$(5,6 \pm 0,2)\ .10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,5).10^{-1}$	3	$(1,2 \pm 0,1).10^{-1}$	2,2
20 wt%	$(1,0 \pm 0,3)\ .10^{-1}$	$(5,0 \pm 2,0).10^{-1}$	5	$(2,5 \pm 0,4).10^{-1}$	2,5
50 wt%	$(4,1 \pm 0,9).10^{-1}$	$1,1 \pm 0,2$	2,6	$(5,9 \pm 1,0).10^{-1}$	1,4

Tableau A. 3. Valeurs numériques de constantes diélectriques en fonction du type et de la fraction de NTC.

	MCNTi (0,1%)	MCNTn (0,1%)	SCNTi (0,1%)	MCNTi (0,2%)	MCNTn (0,2%)
ε' (10^{-1} Hz)	9,5	22,0	15,4	19,5	27,3
ε' (10^{0} Hz)	7,5	13,5	11,6	17,5	22,0
ε' (10^{3} Hz)	6,9	10,0	7,6	15,2	17,3
ε' (10^{5} Hz)	6,2	7,9	5,7	8,9	8,7

Tableau A. 4. Valeurs numériques des coefficients Seebeck en fonction du type de nanotubes.

Fraction NTC	S_{MCNTi} ($\mu V.K^{-1}$)	S_{MCNTn} ($\mu V.K^{-1}$)	S_{SCNTi} ($\mu V.K^{-1}$)
0,2 wt%	-	-	28,4 ± 1,0
2 wt%	14,3 ± 0,9	14,0 ± 0,2	27,8 ± 0,9
5 wt%	13,5 ± 2,0	13,5 ± 0,3	24,3 ± 1,5
20 wt%	11,5 ± 0,8	10,1 ± 0,2	21,8 ± 1,9
50 wt%	10,5 ± 1,9	8,3 ± 0,5	17,8 ± 3,9

Tableau A. 5. Valeurs numériques de conductivités thermiques en fonction du type et de la fraction de nanotubes de carbone.

Fraction NTC	κ_{MCNTi} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	κ_{MCNTn} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	κ_{SCNTi} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
0,1 wt%	0,19 ± 0,05	0,21 ± 0,02	0,24 ± 0,03
0,2 wt%	0,18 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,28 ± 0,02
0,5 wt%	0,19 ± 0,06	0,27 ± 0,01	-
2 wt%	0,26 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,36 ± 0,06
5 wt%	0,27 ± 0,05	0,42 ± 0,03	0,47 ± 0,03
10 wt%	0,36 ± 0,09	0,45 ± 0,05	0,60 ± 0,10
20 wt%	0,42 ± 0,04	0,58 ± 0,02	0,68 ± 0,05
50 wt%	0,71 ± 0,11	0,73 ± 0,05	0,87 ± 0,06

Tableau A. 6. Influence du type, et de la fraction, de NTC sur les figures de mérite (à T = 300K).

Fraction NTC	ZT_{MWCNT}	$ZT_{Nanocyl7000}$	ZT_{SWCNT}
0,2 wt%	-	-	$(9,14 \pm 0,33).10^{-10}$
2 wt%	$(2,18 \pm 0,42).10^{-10}$	$(1,77 \pm 0,19).10^{-8}$	$(1,93 \pm 0,36).10^{-8}$
5 wt%	$(7,22 \pm 0,14).10^{-10}$	$(1,37 \pm 0,14).10^{-8}$	$(3,39 \pm 0,35).10^{-8}$
10 wt%	$(6,24 \pm 0,21).10^{-9}$	$(1,49 \pm 0,15).10^{-8}$	$(2,77 \pm 0,25).10^{-8}$
20 wt%	$(9,49 \pm 0,29).10^{-9}$	$(2,63 \pm 0,11).10^{-8}$	$(5,24 \pm 0,75).10^{-8}$
50 wt%	$(1,87 \pm 0,32).10^{-8}$	$(2,98 \pm 0,53).10^{-8}$	$(6.45 \pm 0,70).10^{-8}$

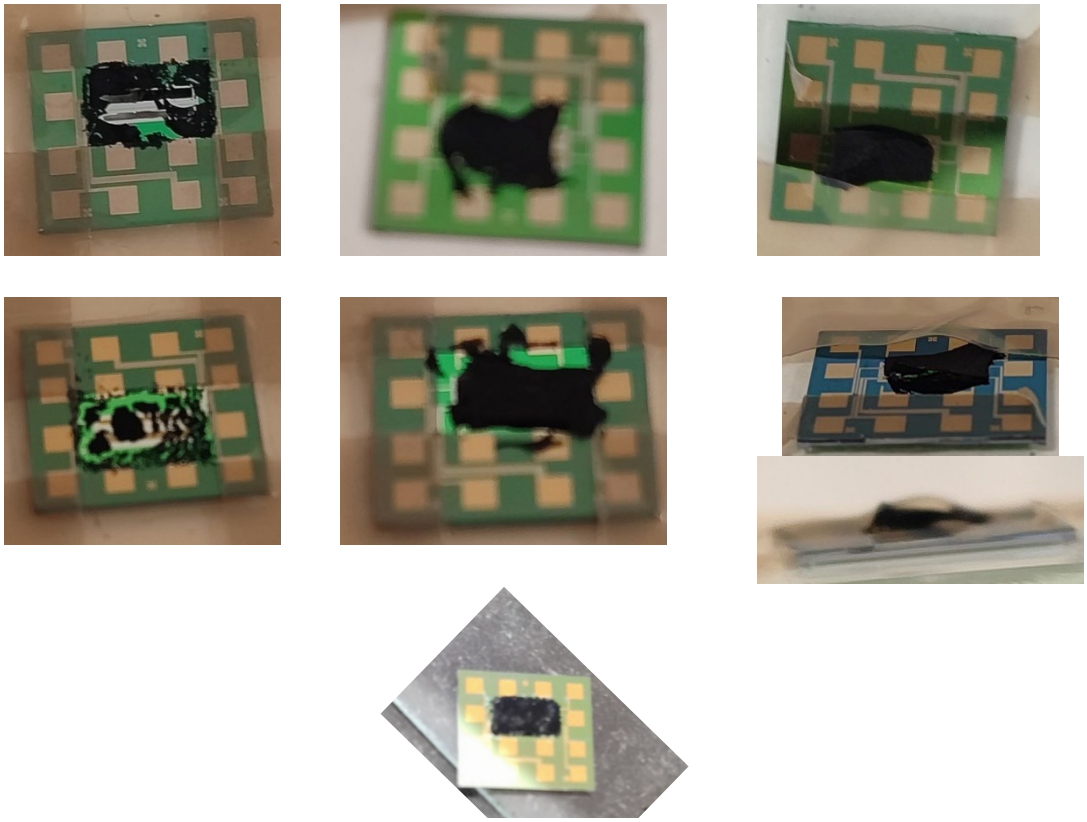


Figure A. 4. Exemples d'échantillons défectueux après séchage du solvant : hétérogénéités de surface, décollements partiels, décollement total, rétraction, etc.

Annexe n°2 : Optimisation du ratio (nanotubes de carbone : dérivé de Pyrène)

Différents ratios ont été optimisés afin d'évaluer lequel amenait la fonctionnalisation optimale des nanotubes de carbone, basée uniquement sur le greffage massique. Le protocole expérimental présenté dans le chapitre 5 était appliqué à l'identique. Ces essais ont été effectués seulement pour l'agent de fonctionnalisation Pyr-PMMA.

Les pourcentages massiques résiduels des trois matériaux (nanotubes de carbone non-fonctionnalisés, nanotubes de carbone fonctionnalisés et Pyr-PMMA) sont présentés dans le tableau Y, à 420°C. Cette température a été sélectionnée car elle correspond à une dégradation totale de l'agent de fonctionnalisation tandis que le nanotube fonctionnalisé n'est presque pas dégradé (seulement les impuretés en surface).

Tableau A. 7. Valeurs numériques de l'optimisation du protocole pour la fonctionnalisation non-covalente.

Ratios (NTC : Pyr-PMMA)	**5 : 1**	**1 : 1**	**1 : 2**	**1 : 3**
Pyr-PMMA (%)	0,05	0,05	0,05	0,05
MCNTi (%)	98,98	98,98	98,98	98,98
MCNTi-PyrPMMA (%)	96,90	95,01	92,96	95,53
Taux de greffage massique (%)	≈ 2	≈ 3	≈ 6	≈ 3,5

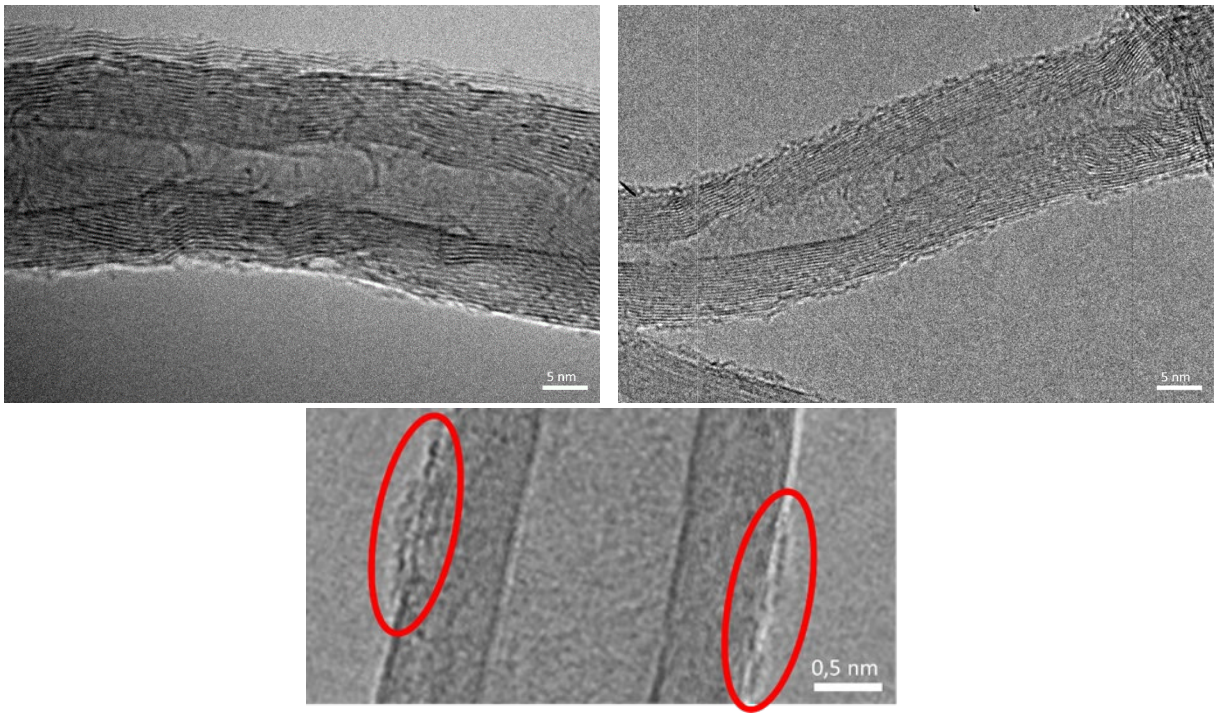


Figure A. 5. Clichés TEM : (haut, gauche) MCNTi non-fonctionnalisé ; (haut, droite) MCNTi-Pyr ; (bas, centre) Mise en évidence de potentielles molécules de Pyr adsorbées.

Tableau A. 8. Valeurs numériques des fractions de phases issues des déconvolutions DRX.

Échantillons	Fraction amorphe (± 1)	Phase cristalline FE (± 2)	Phase défectueuse DFE (± 0,5)	Fraction NTC	Taux de cristallinité (%) (± 1,5)
0,1 wt%					
MCNTi	49	42	9	-	51
-OH	55	38	7	-	45
-NH_2	53	38	9	-	47
-COOH	54	41	5		46
-Pyr	51	41	8	-	49
-PyrBr	53	39	8	-	47
-PyrPMMA	55	38	7	-	46
1 wt%					
MCNTi	51	41	8	1,1 (± 0,5)	49
-OH	56	37	7	0,8	44
-NH_2	53	38	8	1,1	46
-COOH	55	40	6	1,6	46
-Pyr	52	40	8	1,1	48
-PyrBr	54	36	10	0,9	46
-PyrPMMA	55	38	7	1	45
5 wt%					
MCNTi	51	39	11	5,1 (± 0,6)	50
-OH	58	35	7	5,4	42
-NH_2	55	36	9	5,5	45
-COOH	59	33	9	5,8	42
-Pyr	55	36	9	6	45
-PyrBr	56	34	11	5,5	45
-PyrPMMA	56	36	8	5,9	44
10-20 wt%					
MCNTi (10 wt%)	51	38	13	9,0 (± 0,2)	49
MCNTi (20 wt%)	51	34	15	14,5 (± 1,2)	49
-OH (20 wt%)	63	28	9	17,1	37
-NH_2 (20 wt%)	62	28	10	14,0	38
-COOH (20 wt%)	61	30	9	14,9	39
-Pyr (10 wt%)	56	35	9	8,5	44
-PyrBr (10 wt%)	58	31	12	10	42
-PyrPMMA (10 wt%)	59	33	8	8,9	41

Tableau A. 9. Valeurs numériques des conductivités électriques volumiques avec les MCNTi-f.

$[\sigma] = S.m^{-1}$	$\sigma_{0,1wt\%}$	$\sigma_{0,5wt\%}$	$\sigma_{5wt\%}$	$\sigma_{10wt\%}$	$\sigma_{20wt\%}$
MCNTi	$(1,0 \pm 0,1).10^{-10}$	$(7,1 \pm 0,1).10^{-8}$	$(3,5 \pm 0,8)10^{-2}$	$(5,7 \pm 1,5).10^{-2}$	0,10 ± 0,03
-COOH	$(4,7 \pm 1,6).10^{-11}$	$(9,7 \pm 0,5).10^{-12}$	$(5,0 \pm 0,4).10^{-3}$	-	0,10 ± 0,01
$-NH_2$	$(4,8 \pm 0,9).10^{-11}$	$(1,2 \pm 0,4).10^{-10}$	$(1,7 \pm 0,1).10^{-2}$	-	0,13± 0,04
-OH	$(7,2 \pm 1,1).10^{-11}$	$(1,2 \pm 0,2).10^{-8}$	$(6,0 \pm 0,7).10^{-3}$	-	0,10 ± 0,02
-Pyr	$(1,8 \pm 0,1).10^{-10}$	$(5,1 \pm 0,3).10^{-3}$	$(8,5 \pm 0,6).10^{-2}$	$(2,1 \pm 0,3).10^{-1}$	-
-PyrBr	$(1,7 \pm 0,5).10^{-10}$	$(1,1 \pm 0,1).10^{-2}$	$(5,7 \pm 0,9).10^{-2}$	$(3,3 \pm 0,2).10^{-1}$	-
-PyrPMMA	$(6,4 \pm 2,2).10^{-11}$	$(2,6 \pm 0,1).10^{-3}$	$(9,8 \pm 0,1).10^{-3}$	$(6,9 \pm 1,1).10^{-2}$	-

Tableau A. 10. Valeurs numériques des conductivités thermiques avec les MCNTi-f

$[\kappa] = W.m^{-1}.K^{-1}$	$\kappa_{0,1wt\%}$	$\kappa_{0,5wt\%}$	$\kappa_{5wt\%}$	$\kappa_{10wt\%}$	$\kappa_{20wt\%}$
MCNTi	0,18 ± 0,01	0,20 ± 0,02	0,27 ± 0,03	0,36 ± 0,04	0,42 ± 0,04
-COOH	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,25 ± 0,02	-	0,42 ± 0,03
$-NH_2$	0,15 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,20 ± 0,02	-	0,29 ± 0,04
-OH	0,16 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,26 ± 0,01	-	0,37 ± 0,02
-Pyr	0,17 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,31 ± 0,04	0,43 ± 0,07	-
-PyrBr	0,18 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,29 ± 0,04	0,42 ± 0,04	-
-PyrPMMA	0,17 ± 0,01	0,20 ± 0,02	0,29 ± 0,01	0,36 ± 0,03	-

Tableau A. 11. Valeurs numériques des coefficients Seebeck avec les MCNTi-f

$[S] = \mu V.K^{-1}$	$S_{0,5wt\%}$	$S_{1wt\%}$	$S_{5wt\%}$	$S_{10wt\%}$	$S_{20wt\%}$
MCNTi	-	15,6 ± 0,8	13,5 ± 0,3	11,4 ± 0,1	11,5 ± 0,8
-COOH	-	18,2 ± 1,7	13,9 ± 1,8	-	12,3 ± 0,4
$-NH_2$	-	11,6 ± 1,9	8,6 ± 0,9	-	7,3 ± 1,9
-OH	-	-	14,6 ± 1,1	-	12,3 ± 0,3
-Pyr	35,7 ± 3,3	25,4 ± 1,3	19,6 ± 0,6	13,8 ± 0,2	-
-PyrBr	39,9 ± 2,6	31,4 ± 1,1	21,5 ± 0,9	13,7 ± 0,8	-
-PyrPMMA	18,8 ± 1,7	17,8 ± 1,1	16,1 ± 1,1	12,0 ± 0,1	-

Tableau A. 12. Valeurs numériques des figures de mérite ZT à température ambiante avec les MCNTi-f.

	$ZT_{0,5wt\%}$	$ZT_{1wt\%}$	$ZT_{5wt\%}$	$ZT_{10wt\%}$	$ZT_{20wt\%}$
MCNTi	-	$(3,3\pm0,6).10^{-12}$	$(7,2\pm0,1).10^{-9}$	$(6,2\pm0,2).10^{-9}$	$(9,5\pm0,3).10^{-9}$
-COOH	-	$(1,3\pm0,1).10^{-12}$	$(1,1\pm0,1).10^{-9}$	-	$(1,1\pm0,2).10^{-8}$
$-NH_2$	-	$(6,6\pm0,3).10^{-13}$	$(1,8\pm0,6).10^{-9}$	-	$(6,7\pm1,4).10^{-9}$
-OH	-	-	$(1,5\pm0,2).10^{-9}$	-	$(1,3\pm0,3).10^{-8}$
-Pyr	$(9,1\pm3,9).10^{-9}$	$(1,5\pm0,1).10^{-8}$	$(3,1\pm0,2).10^{-8}$	$(2,9\pm0,5).10^{-8}$	-
-PyrBr	$(2,5\pm0,2).10^{-8}$	$(2,9\pm0,2).10^{-8}$	$(2,7\pm0,4).10^{-8}$	$(4,5\pm0,5).10^{-8}$	-
-PyrPMMA	$(1,4\pm0,7).10^{-9}$	$(1,8\pm0,2).10^{-9}$	$(2,6\pm0,1).10^{-9}$	$(8,5\pm1,1).10^{-9}$	-

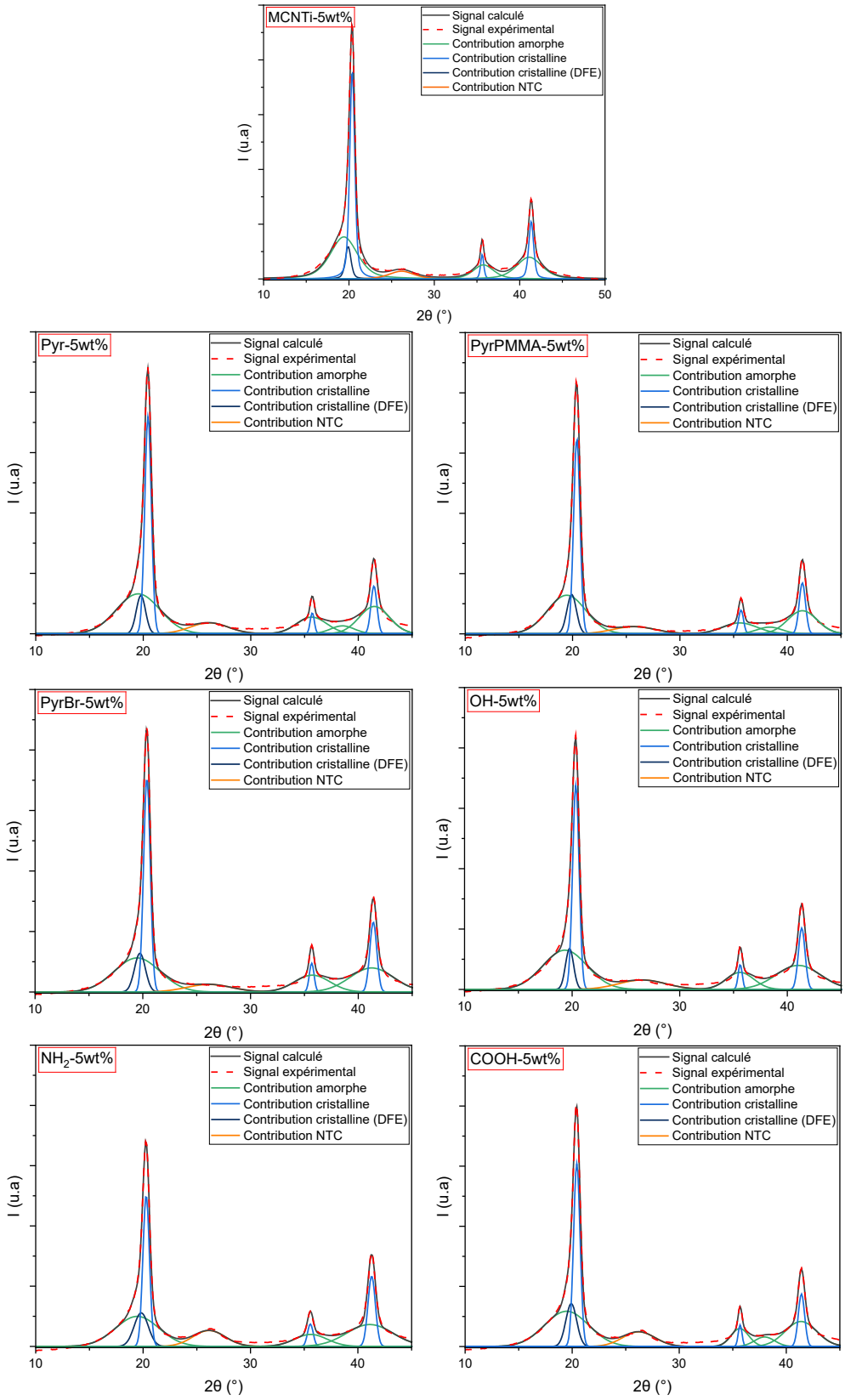


Figure A. 6. Diffractogrammes déconvolués pour des échantillons chargés à 5wt% en nanotubes avec différentes fonctionnalisations.

Références

1. Key World Energy Statistics 2021 – Analysis. *IEA* https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021 (2021).
2. Forman, C., Muritala, I. K., Pardemann, R. & Meyer, B. Estimating the global waste heat potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **57**, 1568–1579 (2016).
3. Aleksandrova, M. *et al.* Piezoelectric Elements with PVDF–TrFE/MWCNT-Aligned Composite Nanowires for Energy Harvesting Applications. *Crystals* **13**, 1626 (2023).
4. Brun, J.-F. *et al.* Thermoelectric properties of bulk multi-walled carbon nanotube - poly(vinylidene fluoride) nanocomposites: Study of the structure/property relationships. *Synthetic Metals* **269**, 116525 (2020).
5. A review on giant piezoelectric coefficient, materials and applications. *Biointerface Res Appl Chem* **9**, 4205–4216 (2019).
6. Fraga, M. A., Furlan, H., Pessoa, R. S. & Massi, M. Wide bandgap semiconductor thin films for piezoelectric and piezoresistive MEMS sensors applied at high temperatures: an overview. *Microsyst Technol* **20**, 9–21 (2014).
7. Acosta, M. *et al.* BaTiO3-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. *Applied Physics Reviews* **4**, 041305 (2017).
8. Meng-wei, L. *et al.* Measurement of Longitudinal Piezoelectric Coefficients (d33) of Pb(Zr0.50,Ti0.50)O3 Thin Films with Atomic Force Microscopy. (2004).
9. Martins, P., Lopes, A. C. & Lanceros-Mendez, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science* **39**, 683–706 (2014).
10. Ramadan, K. S., Sameoto, D. & Evoy, S. A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers. *Smart Mater. Struct.* **23**, 033001 (2014).
11. Liu, Y. & Wang, Q. Ferroelectric Polymers Exhibiting Negative Longitudinal Piezoelectric Coefficient: Progress and Prospects. *Advanced Science* **7**, 1902468 (2020).
12. Palani Velayuda Shanmugasundram, H. P., Jayamani, E. & Soon, K. H. A comprehensive review on dielectric composites: Classification of dielectric composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **157**, 112075 (2022).
13. LINES, M. E. & GLASS, A. M. Structural Crystallography and Phase Transitions. in *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (eds. Lines, M. E. & Glass, A. M.) 0 (Oxford University Press, 2001). doi:10.1093/acprof:oso/9780198507789.003.0006.
14. Che, J. Dielectric polymer nanocomposites for energy storage. (Université de Bordeaux, 2022).
15. Akjouj, A. Physique du Solide, partie Propriétés diélectriques de la matière [Cours Magistral]. *Faculté des Sciences et Technologies de Lille, Unversité Lille 1, Département de Physique* (2024).
16. Matériaux diélectriques. *Techniques de l'Ingénieur* https://www-techniques-ingenieur-fr.ressources-electroniques.univ-lille.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/proprietes-electriques-et-electrochimiques-42336210/materiaux-dielectriques-k722/.
17. Bottom, V. E. Measurement of the Piezoelectric Coefficient of Quartz Using the Fabry-Perot Dilatometer. *Journal of Applied Physics* **41**, 3941–3944 (1970).
18. Karaki, T., Yan, K., Miyamoto, T. & Adachi, M. Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Large Dielectric and Piezoelectric Constants Manufactured from BaTiO3 Nano-Powder. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L97 (2007).
19. Zaszczynska, A., Sajkiewicz, P. & Gradys, A. Piezoelectric Scaffolds as Smart Materials for Neural Tissue Engineering. *Polymers (Basel)* **12**, 161 (2020).
20. Farahani, A., Zarei-Hanzaki, A., Abedi, H. R., Tayebi, L. & Mostafavi, E. Polylactic Acid Piezo-Biopolymers: Chemistry, Structural Evolution, Fabrication Methods, and Tissue Engineering Applications. *J Funct Biomater* **12**, 71 (2021).
21. Scheinbeim, J. I., Lee, J. W. & Newman, B. A. Ferroelectric polarization mechanisms in nylon 11. *Macromolecules* **25**, 3729–3732 (1992).
22. Fukada, E. Recent developments of polar piezoelectric polymers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **13**, 1110–1119 (2006).
23. Fukada, E. New Piezoelectric Polymers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2775 (1998).
24. Song, Y. *et al.* Recent advances in cellulose-based piezoelectric and triboelectric nanogenerators for energy harvesting: a review. *J. Mater. Chem. A* **9**, 1910–1937 (2021).
25. Fukada, E., Date, M., Ochiai, T., Koyama, S. & Sasaki, Y. Piezoelectricity in polyurethane films induced by electrostriction and bias electric field. in *10th International Symposium on Electrets (ISE 10). Proceedings (Cat. No.99 CH36256)* 655–658 (1999). doi:10.1109/ISE.1999.832131.
26. Kawai, H. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride). *Jpn. J. Appl. Phys.* **8**, 975 (1969).
27. Li, L., Zhang, M., Rong, M. & Ruan, W. Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching. *RSC Adv.* **4**, 3938–3943 (2013).
28. Jain, A., S, J. K., Mahapatra, D. R. & Kumar, H. H. Detailed studies on the formation of piezoelectric β-phase of PVDF at different hot-stretching conditions. in *Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems 2010* vol. 7647 733–743 (SPIE, 2010).
29. Tiwari, V. & Srivastava, G. Effect of thermal processing conditions on the structure and dielectric properties of PVDF films. *J Polym Res* **21**, 587 (2014).

30. Song, R. *et al.* Enhanced β phase of polyvinylidene fluoride with addition of polyamide 6: role of interfacial interactions. *Colloid Polym Sci* **292**, 817–828 (2014).
31. Bodkhe, S., Rajesh, P. S. M., Kamle, S. & Verma, V. Beta-phase enhancement in polyvinylidene fluoride through filler addition: comparing cellulose with carbon nanotubes and clay. *J Polym Res* **21**, 434 (2014).
32. Kabir, E., Khatun, M., Nasrin, L., Raihan, M. J. & Rahman, M. Pure β-phase formation in polyvinylidene fluoride (PVDF)-carbon nanotube composites. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 163002 (2017).
33. Bhiogade, A., Nagamalleswari, K., Mandal, P. & Mangalam, R. V. K. Improved pyroelectric effect in PVDF/BaTiO3 composite flexible films mediated by enhanced β – PVDF phase formation. *J Polym Res* **30**, 288 (2023).
34. Jiyong, H., Yinda, Z., Hele, Z., Yuanyuan, G. & Xudong, Y. Mixed effect of main electrospinning parameters on the β-phase crystallinity of electrospun PVDF nanofibers. *Smart Mater. Struct.* **26**, 085019 (2017).
35. He, Z., Rault, F., Lewandowski, M., Mohsenzadeh, E. & Salaün, F. Electrospun PVDF Nanofibers for Piezoelectric Applications: A Review of the Influence of Electrospinning Parameters on the β Phase and Crystallinity Enhancement. *Polymers* **13**, 174 (2021).
36. Prest, W. M., Jr. & Luca, D. J. The morphology and thermal response of high-temperature–crystallized poly(vinylidene fluoride). *Journal of Applied Physics* **46**, 4136–4143 (1975).
37. Lovinger, A. J. Crystalline transformations in spherulites of poly(vinylidene fluoride). *Polymer* **21**, 1317–1322 (1980).
38. Prest, W. M., Jr. & Luca, D. J. The formation of the γ phase from the α and β polymorphs of polyvinylidene fluoride. *Journal of Applied Physics* **49**, 5042–5047 (1978).
39. Lopes, A. C., Caparros, C., Gómez Ribelles, J. L., Neves, I. C. & Lanceros-Mendez, S. Electrical and thermal behavior of γ-phase poly(vinylidene fluoride)/NaY zeolite composites. *Microporous and Mesoporous Materials* **161**, 98–105 (2012).
40. Si, S. K. *et al.* A strategy to develop an efficient piezoelectric nanogenerator through ZTO assisted γ-phase nucleation of PVDF in ZTO/PVDF nanocomposite for harvesting bio-mechanical energy and energy storage application. *Materials Chemistry and Physics* **213**, 525–537 (2018).
41. Yu, W. *et al.* Structural characteristics of poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites. *Materials Letters* **62**, 747–750 (2008).
42. Wu, T. *et al.* A Flexible Film Bulk Acoustic Resonator Based on -Phase Polyvinylidene Fluoride Polymer. *Sensors* **20**, 1346 (2020).
43. Bohlén, M. & Bolton, K. Conformational studies of poly(vinylidene fluoride), poly(trifluoroethylene) and poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) using density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 12929–12939 (2014).
44. Sun, Q. *et al.* The Dependence of Acoustic Emission Performance on the Crystal Structures, Dielectric, Ferroelectric, and Piezoelectric Properties of the P(VDF-TrFE) Sensors. *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.* **67**, 975–983 (2020).
45. Gregorio Jr., R. & Botta, M. M. Effect of crystallization temperature on the phase transitions of P(VDF/TrFE) copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **36**, 403–414 (1998).
46. Bargain, F., Panine, P., Domingues Dos Santos, F. & Tencé-Girault, S. From solvent-cast to annealed and poled poly(VDF-*co*-TrFE) films: New insights on the defective ferroelectric phase. *Polymer* **105**, 144–156 (2016).
47. Tashiro, K. & Kobayashi, M. Structural study of the ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers: 4. Poling effect on structure and phase transition. *Polymer* **27**, 667–676 (1986).
48. María, N., Le Goupil, F., Cavallo, D., Maiz, J. & Müller, A. J. Effect of the TrFE Content on the Crystallization and SSA Thermal Fractionation of P(VDF- co -TrFE) Copolymers. *International Journal of Molecular Sciences* **23**, N.PAG-N.PAG (2022).
49. Xia, W. & Zhang, Z. PVDF-based dielectric polymers and their applications in electronic materials. *IET Nanodielectrics* **1**, 17–31 (2018).
50. Liu, Y. *et al.* Ferroelectric polymers exhibiting behaviour reminiscent of a morphotropic phase boundary. *Nature* **562**, 96–100 (2018).
51. Copolymères P(VDF-co-TrFE). *Fournisseur* https://piezotech.arkema.com/en/Products/piezoelectric-copolymers/ (Consulté le).
52. Roggero, A., Dantras, E. & Lacabanne, C. Poling influence on the mechanical properties and molecular mobility of highly piezoelectric P(VDF-TrFE) copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **55**, 1414–1422 (2017).
53. Liu, D., Yao, W., Zhou, C. & Zhang, J. Electromechanical Properties and Temperature Stability of 1-3 Type PZT/Epoxy Piezoelectric Composite. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **678**, 012136 (2019).
54. Yamada, T., Ueda, T. & Kitayama, T. Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate/polymer composite. *Journal of Applied Physics* **53**, 4328–4332 (1982).
55. Vacche, S. D. *et al.* The effect of processing conditions on the morphology, thermomechanical, dielectric, and piezoelectric properties of P(VDF-TrFE)/BaTiO3 composites. *J Mater Sci* **47**, 4763–4774 (2012).
56. Anh, D. P. *et al.* Structural, Dielectric and Piezoelectric Properties of PZT/PVDF Composites Prepared by Hot Press Method. *International Journal of Engineering Research & Technology* **9**, (2020).
57. Men, T., Liu, X., Jiang, B., Long, X. & Guo, H. Ferroelectric *β*-crystalline phase formation and property enhancement in polydopamine modified BaTiO3/poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanocomposite films. *Thin Solid Films* **669**, 579–587 (2019).
58. Li, R., Zhou, J., Liu, H. & Pei, J. Effect of Polymer Matrix on the Structure and Electric Properties of Piezoelectric Lead Zirconatetitanate/Polymer Composites. *Materials* **10**, 945 (2017).

59. Cho, Y. *et al.* BaTiO3@PVDF-TrFE nanocomposites with efficient orientation prepared *via* phase separation nano-coating method for piezoelectric performance improvement and application to 3D-PENG. *Chemical Engineering Journal* **427**, 131030 (2022).
60. Nunes-Pereira, J. *et al.* Energy harvesting performance of BaTiO3/poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) spin coated nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* **72**, 130–136 (2015).
61. Kakimoto, K., Fukata, K. & Ogawa, H. Fabrication of fibrous BaTiO3-reinforced PVDF composite sheet for transducer application. *Sensors and Actuators A: Physical* **200**, 21–25 (2013).
62. Jia, Q., Huang, X., Wang, G., Diao, J. & Jiang, P. MoS2 Nanosheet Superstructures Based Polymer Composites for High-Dielectric and Electrical Energy Storage Applications. *J. Phys. Chem. C* **120**, 10206–10214 (2016).
63. Bubnova, O. Thermoelectric properties of conducting polymers. (2013).
64. Gayner, C. & Kar, K. K. Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science* **83**, 330–382 (2016).
65. Ikeda, H. & Salleh, F. Influence of heavy doping on Seebeck coefficient in silicon-on-insulator. *Applied Physics Letters* **96**, 012106 (2010).
66. Wood, C. Materials for thermoelectric energy conversion. *Rep. Prog. Phys.* **51**, 459 (1988).
67. Zhao, D. *et al.* Polymer gels with tunable ionic Seebeck coefficient for ultra-sensitive printed thermopiles. *Nat Commun* **10**, 1093 (2019).
68. Goldsmid, H. J. *Introduction to Thermoelectricity*. vol. 121 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010).
69. Macia, E. *Thermoelectric Materials: Advances and Applications*. (2015). doi:10.4032/9789814463539.
70. Mili, I., Latelli, H., Charifi, Z., Baaziz, H. & Ghellab, T. A simple formula for calculating the carrier relaxation time. *Computational Materials Science* **213**, 111678 (2022).
71. Tang, X. *et al.* Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi2Te3 with layered nanostructure. *Applied Physics Letters* **90**, 012102 (2007).
72. Ghatak, Dr. A. & Amitava. Studies on Nanocrystalline Bismuth Telluride. *AIP Conference Proceedings* **1276**, (2010).
73. Balout, H., Boulet, P. & Record, M.-C. Strain-induced electronic band convergence: effect on the Seebeck coefficient of Mg2Si for thermoelectric applications. *J Mol Model* **23**, 130 (2017).
74. Li, J., Huckleby, A. B. & Zhang, M. Polymer-based thermoelectric materials: A review of power factor improving strategies. *Journal of Materiomics* **8**, 204–220 (2022).
75. McGrail, B. T., Sehirlioglu, A. & Pentzer, E. Polymer Composites for Thermoelectric Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 1710–1723 (2015).
76. Xuan, Y. *et al.* Thermoelectric properties of conducting polymers: The case of poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B* **82**, 115454 (2010).
77. Thermoélectricité : des principes aux applications. *Techniques de l'Ingénieur* https://www-techniques-ingenieur-fr.ressources-electroniques.univ-lille.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/proprietes-electriques-et-electrochimiques-42336210/thermoelectricite-des-principes-aux-applications-k730/.
78. Walsh, F. C. Electrode Reactions in Metal Finishing. *Transactions of the IMF* **69**, 107–110 (1991).
79. Thermal Conductivity of Metals and Alloys | Neutrium. https://neutrium.net/heat-transfer/thermal-conductivity-of-metals-and-alloys/.
80. Nolas, G. S. & Goldsmid, H. J. Thermal Conductivity of Semiconductors. in *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications* (ed. Tritt, T. M.) 105–121 (Springer US, Boston, MA, 2004). doi:10.1007/0-387-26017-X_4.
81. Rodríguez-Martínez, X. *et al.* On The Thermal Conductivity of Conjugated Polymers for Thermoelectrics. *Advanced Energy Materials* **n/a**, 2401705.
82. Iguchi, C. Y., dos Santos, W. N. & Gregorio, R. Determination of thermal properties of pyroelectric polymers, copolymers and blends by the laser flash technique. *Polymer Testing* **26**, 788–792 (2007).
83. Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Mater* **7**, 105–114 (2008).
84. Hébert, S. La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques. *Reflets phys.* 18–22 (2014) doi:10.1051/refdp/201441018.
85. Hasan, Md. N., Wahid, H., Nayan, N. & Mohamed Ali, M. S. Inorganic thermoelectric materials: A review. *International Journal of Energy Research* **44**, 6170–6222 (2020).
86. Li, J. Q. *et al.* Effect of Ce-Doping on Thermoelectric Propertiesin PbTe Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering. *J. Electron. Mater.* **40**, 2063–2068 (2011).
87. Sootsman, J. R., Chung, D. Y. & Kanatzidis, M. G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 8616–8639 (2009).
88. Heremans, J. P. *et al.* Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science* **321**, 554–557 (2008).
89. Pseudo-nanostructure and trapped-hole release induce high thermoelectric performance in PbTe | Science. https://www-science-org.ressources-electroniques.univ-lille.fr/doi/10.1126/science.adj8175.
90. Fu, T. *et al.* Enhanced thermoelectric performance of PbTe bulk materials with figure of merit zT >2 by multi-functional alloying. *Journal of Materiomics* **2**, 141–149 (2016).
91. Tan, G. *et al.* Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in PbTe–SrTe. *Nat Commun* **7**, 12167 (2016).
92. Cao, T. *et al.* Advances in bismuth-telluride-based thermoelectric devices: Progress and challenges. *eScience* **3**, 100122 (2023).
93. Freer, R. *et al.* Key properties of inorganic thermoelectric materials—tables (version 1). *J. Phys. Energy* **4**, 022002 (2022).

94. Kim, S. I. *et al.* Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. *Science* **348**, 109–114 (2015).
95. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys on JSTOR. https://www-jstor-org.ressources-electroniques.univ-lille.fr/stable/20055140?sid=primo.
96. Pan, Y. *et al.* Melt-Centrifuged (Bi,Sb)2Te3: Engineering Microstructure toward High Thermoelectric Efficiency. *Advanced Materials* **30**, 1802016 (2018).
97. Wang, X. *et al.* High-Performance p-Type Bi2Te3-Based Thermoelectric Materials Enabled via Regulating Bi–Te Ratio. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 11678–11685 (2024).
98. Rull-Bravo, M., Moure, A., Fernández, J. F. & Martín-González, M. Skutterudites as thermoelectric materials: revisited. *RSC Adv.* **5**, 41653–41667 (2015).
99. Sales, B. C., Mandrus, D. & Williams, R. K. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials. *Science* **272**, 1325–1328 (1996).
100. Masarrat, A. *et al.* Effect of Fe ion implantation on the thermoelectric properties and electronic structures of CoSb3 thin films. *RSC Adv* **9**, 36113–36122.
101. Xie, W. *et al.* Enhanced thermoelectric properties of n-type CoSb3-based composites by incorporating In particles. *Ceramics International* **49**, 20556–20563 (2023).
102. Li, D. *et al.* Fast Fabrication of High-Performance $CoSb_3$ -Based Thermoelectric Skutterudites via One-Step Yb-Promoted Peritectic Solidification. *Adv Funct Materials* **33**, 2305269 (2023).
103. Lei, Y. *et al.* Enhanced thermoelectric figure of merit in indium and ytterbium double-filled skutterudite bulk materials through simultaneously optimising power factor and reducing thermal conductivity. *Journal of the European Ceramic Society* **43**, 3370–3375 (2023).
104. Xia, K., Hu, C., Fu, C., Zhao, X. & Zhu, T. Half-Heusler thermoelectric materials. *Applied Physics Letters* **118**, 140503 (2021).
105. Poon, S. J. Half Heusler compounds: promising materials for mid-to-high temperature thermoelectric conversion. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52**, 493001 (2019).
106. Ojha, A., Sabat, R. K. & Bathula, S. Advancement in half-Heusler thermoelectric materials and strategies to enhance the thermoelectric performance. *Materials Science in Semiconductor Processing* **171**, 107996 (2024).
107. Gao, Z. *et al.* Selective Scatterings of Phonons and Electrons in Defective Half-Heusler Nb1−δCoSb for the Figure of Merit zT > 1. *Small* **19**, 2302457 (2023).
108. Zhou, C. *et al.* Polycrystalline SnSe with a thermoelectric figure of merit greater than the single crystal. *Nat. Mater.* **20**, 1378–1384 (2021).
109. Kumar, R. & Singh, R. *Thermoelectricity and Advanced Thermoelectric Materials*. (Elsevier Science, 2021).
110. Bubnova, O. *et al.* Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Nature Materials* **10**, 429–433 (2011).
111. Zhou, H., Chua, M. H., Zhu, Q. & Xu, J. High-performance PEDOT:PSS-based thermoelectric composites. *Composites Communications* **27**, 100877 (2021).
112. Jeong, M. H. *et al.* Increasing the thermoelectric power factor of solvent-treated PEDOT:PSS thin films on PDMS by stretching. *J. Mater. Chem. A* **6**, 15621–15629 (2018).
113. Kim, G.-H., Shao, L., Zhang, K. & Pipe, K. P. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature Mater* **12**, 719–723 (2013).
114. Qu, S. *et al.* Understanding the Intrinsic Carrier Transport in Highly Oriented Poly(3-hexylthiophene): Effect of Side Chain Regioregularity. *Polymers* **10**, 815 (2018).
115. Glaudell, A. M., Cochran, J. E., Patel, S. N. & Chabinyc, M. L. Impact of the Doping Method on Conductivity and Thermopower in Semiconducting Polythiophenes. *Advanced Energy Materials* **5**, 1401072 (2015).
116. Vijayakumar, V. *et al.* Bringing Conducting Polymers to High Order: Toward Conductivities beyond 105 S cm−1 and Thermoelectric Power Factors of 2 mW m−1 K−2. *Advanced Energy Materials* **9**, 1900266 (2019).
117. Zhong, Y. *et al.* Preferential Location of Dopants in the Amorphous Phase of Oriented Regioregular Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Films Helps Reach Charge Conductivities of 3000 S cm−1. *Advanced Functional Materials* **32**, 2202075 (2022).
118. Syed, A. A. & Dinesan, M. K. Review: Polyaniline—A novel polymeric material. *Talanta* **38**, 815–837 (1991).
119. Anno, H., Hokazono, M., Akagi, F., Hojo, M. & Toshima, N. Thermoelectric Properties of Polyaniline Films with Different Doping Concentrations of (±)-10-Camphorsulfonic Acid. *J. Electron. Mater.* **42**, 1346–1351 (2013).
120. Li, J., Tang, X., Li, H., Yan, Y. & Zhang, Q. Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline. *Synthetic Metals* **160**, 1153–1158 (2010).
121. Untilova, V. *et al.* High Thermoelectric Power Factor of Poly(3-hexylthiophene) through In-Plane Alignment and Doping with a Molybdenum Dithiolene Complex. *Macromolecules* **53**, 6314–6321 (2020).
122. He, M. *et al.* Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic–inorganic semiconductor interface. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8351–8358 (2012).
123. Jin Bae, E., Hun Kang, Y., Jang, K.-S. & Yun Cho, S. Enhancement of Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS and Tellurium-PEDOT:PSS Hybrid Composites by Simple Chemical Treatment. *Sci Rep* **6**, 18805 (2016).
124. Ju, H. & Kim, J. Chemically Exfoliated SnSe Nanosheets and Their SnSe/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Composite Films for Polymer Based Thermoelectric Applications. *ACS Nano* **10**, 5730–5739 (2016).

125. Wang, Y., Zhang, S. M. & Deng, Y. Flexible low-grade energy utilization devices based on high-performance thermoelectric polyaniline/tellurium nanorod hybrid films. *J. Mater. Chem. A* **4**, 3554–3559 (2016).
126. Wang, Y. *et al.* Bi0.5Sb1.5Te3/PEDOT:PSS-based flexible thermoelectric film and device. *Chemical Engineering Journal* **397**, 125360 (2020).
127. Jiang, F. *et al.* Use of organic solvent-assisted exfoliated MoS2 for optimizing the thermoelectric performance of flexible PEDOT:PSS thin films. *J. Mater. Chem. A* **4**, 5265–5273 (2016).
128. Burger, N. *et al.* Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory. *Progress in Polymer Science* **61**, 1–28 (2016).
129. Liu, B. *et al.* Thermoelectric transport in hybrid materials incorporating metallic nanowires in polymer matrix. *Applied Physics Letters* **110**, 113102 (2017).
130. Dun, C. *et al.* Layered Bi2Se3 Nanoplate/Polyvinylidene Fluoride Composite Based n-type Thermoelectric Fabrics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 7054–7059 (2015).
131. Kim, S. *et al.* Synthesis and thermoelectric characterization of high density Ag2Te nanowire/PMMA nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics* **190**, 187–193 (2017).
132. Zhang, T. *et al.* Mechanically Durable and Flexible Thermoelectric Films from PEDOT:PSS/PVA/Bi0.5Sb1.5Te3 Nanocomposites. *Advanced Electronic Materials* **3**, 1600554 (2017).
133. Chen, Y. *et al.* Bendable n-Type Metallic Nanocomposites with Large Thermoelectric Power Factor. *Advanced Materials* **29**, 1604752 (2017).
134. Pammi, S. V. N., Jella, V., Choi, J.-S. & Yoon, S.-G. Enhanced thermoelectric properties of flexible Cu2−xSe (x ≥ 0.25) NW/polyvinylidene fluoride composite films fabricated via simple mechanical pressing. *J. Mater. Chem. C* **5**, 763–769 (2017).
135. Pires, A. L. *et al.* Printed Flexible μ-Thermoelectric Device Based on Hybrid Bi2Te3/PVA Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 8969–8981 (2019).
136. Jiang, C. *et al.* Ultrahigh performance polyvinylpyrrolidone/Ag2Se composite thermoelectric film for flexible energy harvesting. *Nano Energy* **80**, 105488 (2021).
137. Jeon, H. *et al.* Flexible Hybrid Energy Harvester based on Thermoelectric Composite Film and Electrospun Piezopolymer Membranes. *Journal of Powder Materials* **32**, 104–112 (2025).
138. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
139. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
140. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
141. Bethune, D. S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**, 605–607 (1993).
142. Peigney, A., Laurent, Ch., Flahaut, E., Bacsa, R. R. & Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* **39**, 507–514 (2001).
143. Gupta, D., Choudhary, B. P., Singh, N. B. & Gajbhiye, N. S. Carbon nanotubes: an overview. *Emerging Materials Research* **2**, 299–337 (2013).
144. Rathinavel, S., Priyadharshini, K. & Panda, D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering: B* **268**, 115095 (2021).
145. Arora, N. & Sharma, N. N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials* **50**, 135–150 (2014).
146. Szabó, A. *et al.* Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. *Materials* **3**, 3092–3140 (2010).
147. Kumar, M. & Ando, Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *J Nanosci Nanotechnol* **10**, 3739–3758 (2010).
148. Öncel, Ç. & Yürüm, Y. Carbon Nanotube Synthesis via the Catalytic CVD Method: A Review on the Effect of Reaction Parameters. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **14**, 17–37 (2006).
149. Park, J.-Y. Band Structure and Electron Transport Physics of One-Dimensional SWNTs. in *Carbon Nanotube Electronics* (eds. Kong, J. & Javey, A.) 1–42 (Springer US, Boston, MA, 2009). doi:10.1007/978-0-387-69285-2_1.
150. Lambin, P. Electronic structure of carbon nanotubes. *Comptes Rendus Physique* **4**, 1009–1019 (2003).
151. Ebbesen, T. W. *et al.* Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* **382**, 54–56 (1996).
152. Bachtold, A. *et al.* Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four-probe electric measurements. *Applied Physics Letters* **73**, 274–276 (1998).
153. Sokolov, D. V., Davletkildeev, N. A., Bolotov, V. V. & Lobov, I. A. Combination of scanning probe microscopy techniques for evaluating the electrical parameters of individual multiwalled carbon nanotubes. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **256**, 012018 (2017).
154. Marinho, B., Ghislandi, M., Tkalya, E., Koning, C. E. & de With, G. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technology* **221**, 351–358 (2012).
155. Yakobson, B. I. & Avouris, P. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. in *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (eds. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Avouris, P.) 287–327 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2001). doi:10.1007/3-540-39947-X_12.
156. Lu, J. P. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1297–1300 (1997).
157. Takakura, A. *et al.* Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures. *Nat Commun* **10**, 3040 (2019).

158. Yu, M. F. *et al.* Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science* **287**, 637–640 (2000).
159. Zhang, R., Zhang, Y. & Wei, F. Controlled Synthesis of Ultralong Carbon Nanotubes with Perfect Structures and Extraordinary Properties. *Acc. Chem. Res.* **50**, 179–189 (2017).
160. Chen, J., Wei, S. & Xie, H. A Brief Introduction of Carbon Nanotubes: History, Synthesis, and Properties. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1948**, 012184 (2021).
161. Sääskilahti, K., Oksanen, J., Volz, S. & Tulkki, J. Frequency-dependent phonon mean free path in carbon nanotubes from nonequilibrium molecular dynamics. *Phys. Rev. B* **91**, 115426 (2015).
162. Han, Z. & Fina, A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science* **36**, 914–944 (2011).
163. Mingo, N. & Broido, D. A. Length Dependence of Carbon Nanotube Thermal Conductivity and the "Problem of Long Waves". *Nano Lett.* **5**, 1221–1225 (2005).
164. Pop, E., Mann, D., Wang, Q., Goodson, K. & Dai, H. Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. *Nano Lett.* **6**, 96–100 (2006).
165. Kim, P., Shi, L., Majumdar, A. & McEuen, P. L. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215502 (2001).
166. Berber, S., Kwon, Y.-K. & Tománek, D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4613–4616 (2000).
167. Kumanek, B. & Janas, D. Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review. *J Mater Sci* **54**, 7397–7427 (2019).
168. Hicks, L. D. & Dresselhaus, M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B* **47**, 12727–12731 (1993).
169. Weisenberger, M. C., Andrews, R. & Rantell, T. Carbon Nanotube Polymer Composites: Recent Developments in Mechanical Properties. in *Physical Properties of Polymers Handbook* (ed. Mark, J. E.) 585–598 (Springer, New York, NY, 2007). doi:10.1007/978-0-387-69002-5_35.
170. Thermoelectric Properties of Carbon Nanotubes. https://www.mdpi.com/1996-1073/12/23/4561.
171. Yu, C., Shi, L., Yao, Z., Li, D. & Majumdar, A. Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube. *Nano Lett.* **5**, 1842–1846 (2005).
172. Small, J. P., Perez, K. M. & Kim, P. Modulation of Thermoelectric Power of Individual Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 256801 (2003).
173. Sumanasekera, G. U., Adu, C. K. W., Fang, S. & Eklund, P. C. Effects of Gas Adsorption and Collisions on Electrical Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1096–1099 (2000).
174. Nakai, Y. *et al.* Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film. *Appl. Phys. Express* **7**, 025103 (2014).
175. Nakashima, Y., Nakashima, N. & Fujigaya, T. Development of air-stable n-type single-walled carbon nanotubes by doping with 2-(2-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazole and their thermoelectric properties. *Synthetic Metals* **225**, 76–80 (2017).
176. Zhou, W. *et al.* Ultrahigh-Power-Factor Carbon Nanotubes and an Ingenious Strategy for Thermoelectric Performance Evaluation. *Small* **12**, 3407–3414 (2016).
177. Small, J. P., Shi, L. & Kim, P. Mesoscopic thermal and thermoelectric measurements of individual carbon nanotubes. *Solid State Communications* **127**, 181–186 (2003).
178. Ma, P.-C., Siddiqui, N. A., Marom, G. & Kim, J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **41**, 1345–1367 (2010).
179. Alosime, E. M. A review on surface functionalization of carbon nanotubes: methods and applications. *Discov Nano* **18**, 12 (2023).
180. Pi-stacking. *Wikipedia* (2024).
181. Luan, J., Zhang, A., Zheng, Y. & Sun, L. Effect of pyrene-modified multiwalled carbon nanotubes on the properties of epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **43**, 1032–1037 (2012).
182. Ma, J., Nan, X. & Liu, J. Investigation of the dielectric, mechanical, and thermal properties of noncovalent functionalized MWCNTs/polyvinylidene fluoride (PVDF) composites. *Polymers for Advanced Technologies* **28**, 166–173 (2017).
183. Jang, J. G. *et al.* Supramolecular Functionalization for Improving Thermoelectric Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes–Small Organic Molecule Hybrids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 51387–51396 (2020).
184. Kirkpatrick, S. Percolation and Conduction. *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574–588 (1973).
185. Balberg, I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1305–1308 (1987).
186. Xu, S., Rezvanian, O., Peters, K. & Zikry, M. A. The viability and limitations of percolation theory in modeling the electrical behavior of carbon nanotube–polymer composites. *Nanotechnology* **24**, 155706 (2013).
187. Khan, T. *et al.* Insights to low electrical percolation thresholds of carbon-based polypropylene nanocomposites. *Carbon* **176**, 602–631 (2021).
188. Levi, N., Czerw, R., Xing, S., Iyer, P. & Carroll, D. L. Properties of Polyvinylidene Difluoride−Carbon Nanotube Blends. *Nano Lett.* **4**, 1267–1271 (2004).
189. Kim, G. H., Hong, S. M. & Seo, Y. Piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) and carbon nanotube blends: β-phase development. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10506–10512 (2009).
190. Yuan, J.-K. *et al.* Giant Dielectric Permittivity Nanocomposites: Realizing True Potential of Pristine Carbon Nanotubes in Polyvinylidene Fluoride Matrix through an Enhanced Interfacial Interaction. *J. Phys. Chem. C* **115**, 5515–5521 (2011).

191. Han, J. *et al.* Origin of high piezoelectricity in carbon nanotube/halide nanocrystal/P(VDF-TrFE) composite nanofibers designed for bending-energy harvesters and pressure sensors. *Nano Energy* **99**, 107421 (2022).
192. Wang, J., Wei, N., Wang, F., Wu, C. & Li, S. High-dielectric constant percolative composite of P(VDF-TrFE) and modified multi-walled carbon-nanotubes. *Polym. Bull.* **68**, 2285–2297 (2012).
193. Yuan, J., Yao, S., He, D. & Bai, J. Property Oriented Surface Engineering of Carbon Nanotubes for Polymer Nanocomposites. in *Applied Surface Chemistry of Nanomaterials* 145–170 (2013).
194. Yang, S., Song, S., Lv, X., Sun, S. & Li, Q. Enhanced dielectric properties of PVDF/E-MA-GMA/c-MWCNTs composites with a 'Sea-Island' structure. *Mater. Res. Express* **6**, 085031 (2019).
195. Wang, A., Hu, M., Zhou, L. & Qiang, X. Self-Powered Wearable Pressure Sensors with Enhanced Piezoelectric Properties of Aligned P(VDF-TrFE)/MWCNT Composites for Monitoring Human Physiological and Muscle Motion Signs. *Nanomaterials (Basel)* **8**, 1021 (2018).
196. Li, J.-W. *et al.* Enhanced Piezoelectric Properties of Poly(Vinylidenefluoride-Co-Trifluoroethylene)/Carbon-Based Nanomaterial Composite Films for Pressure Sensing Applications. *Polymers (Basel)* **12**, 2999 (2020).
197. Das, A. K., Bhowmik, R. & Meikap, A. K. Surface functionalized carbon nanotube with polyvinylidene fluoride: Preparation, characterization, current-voltage and ferroelectric hysteresis behaviour of polymer nanocomposite films. *AIP Advances* **7**, 045110 (2017).
198. Begum, S., Ullah, H., Kausar, A., Siddiq, M. & Aleem, M. A. Epoxy functionalized multi-walled carbon nanotubes/polyvinylidene fluoride nanocomposites: Microstructure, morphology, thermal, piezoelectricity and conductivity investigations. *Polymer Composites* **40**, E776–E794 (2019).
199. Chandran, A. M. & Mural, P. K. S. Surface silanized MWCNTs doped PVDF nanocomposite with self-organized dipoles: an intrinsic study on the dielectric, piezoelectric, ferroelectric, and energy harvesting phenomenology. *Sustainable Energy Fuels* **6**, 1641–1653 (2022).
200. Puértolas, J. A. *et al.* Dielectric behavior and electrical conductivity of PVDF filled with functionalized single-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* **152**, 263–274 (2017).
201. Xu, P., Ruan, G., Cui, Z. & Ding, Y. Improved dielectric properties of PVDF nanocomposites: a comparative study of noncovalent and covalent functionalization of MWCNTs. *J Mater Sci: Mater Electron* **29**, 13112–13117 (2018).
202. Yu, C., Kim, Y. S., Kim, D. & Grunlan, J. C. Thermoelectric Behavior of Segregated-Network Polymer Nanocomposites. *Nano Lett.* **8**, 4428–4432 (2008).
203. Krause, B., Barbier, C., Levente, J., Klaus, M. & Pötschke, P. Screening of Different Carbon Nanotubes in Melt-Mixed Polymer Composites with Different Polymer Matrices for Their Thermoelectrical Properties. *Journal of Composites Science* **3**, 106 (2019).
204. Lee, D.-K., Yoo, J., Kim, H., Kang, B.-H. & Park, S.-H. Electrical and Thermal Properties of Carbon Nanotube Polymer Composites with Various Aspect Ratios. *Materials (Basel)* **15**, 1356 (2022).
205. Sahoo, N. G., Rana, S., Cho, J. W., Li, L. & Chan, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science* **35**, 837–867 (2010).
206. Yang, S.-Y. *et al.* Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites. *Carbon* **48**, 592–603 (2010).
207. Gulotty, R., Castellino, M., Jagdale, P., Tagliaferro, A. & Balandin, A. A. Effects of Functionalization on Thermal Properties of Single-Wall and Multi-Wall Carbon Nanotube–Polymer Nanocomposites. *ACS Nano* **7**, 5114–5121 (2013).
208. Ma, P. C., Kim, J.-K. & Tang, B. Z. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* **67**, 2965–2972 (2007).
209. Cho, J. W., Kim, J. W., Jung, Y. C. & Goo, N. S. Electroactive Shape-Memory Polyurethane Composites Incorporating Carbon Nanotubes. *Macromolecular Rapid Communications* **26**, 412–416 (2005).
210. Liebscher, M. *et al.* Influence of the MWCNT surface functionalization on the thermoelectric properties of melt-mixed polycarbonate composites. *Composites Science and Technology* **101**, 133–138 (2014).
211. Piao, M. *et al.* Influence of chemical functionalization on the thermoelectric properties of monodispersed single-walled carbon nanotubes. *J Mater Sci* **53**, 7648–7656 (2018).
212. Karakurt, N., Olejnik, R., Özaltın, K., Moucka, R. & Slobodian, P. Flexible polymer/multi-walled carbon nanotube composite films for thermoelectric generators. *AIP Conference Proceedings* **2133**, 020031 (2019).
213. Jiang, Q. *et al.* High-performance hybrid organic thermoelectric SWNTs/PEDOT:PSS thin-films for energy harvesting. *Mater. Chem. Front.* **2**, 679–685 (2018).
214. Liu, S., Li, H. & He, C. Simultaneous enhancement of electrical conductivity and seebeck coefficient in organic thermoelectric SWNT/PEDOT:PSS nanocomposites. *Carbon* **149**, 25–32 (2019).
215. Li, H. *et al.* Thermoelectric Properties of One-Pot Hydrothermally Synthesized Solution-Processable PEDOT:PSS/MWCNT Composite Materials. *Polymers* **15**, 3781 (2023).
216. Zhang, Q. *et al.* Preparation and thermoelectric properties of multi-walled carbon nanotube/polyaniline hybrid nanocomposites. *J. Mater. Chem. A* **1**, 12109–12114 (2013).
217. Li, H. *et al.* Enhanced Thermoelectric Performance of Carbon Nanotubes/Polyaniline Composites by Multiple Interface Engineering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 6650–6658 (2021).
218. Yu, P. *et al.* Polyaniline/SWCNT composite films prepared via the solvent-induced strategy for flexible energy harvesting. *Sustainable Energy Fuels* **7**, 172–180 (2022).
219. Bounioux, C. *et al.* Thermoelectric composites of poly(3-hexylthiophene) and carbon nanotubes with a large power factor. *Energy Environ. Sci.* **6**, 918–925 (2013).

220. Krause, B., Liguoro, A. & Pötschke, P. Blend Structure and n-Type Thermoelectric Performance of PA6/SAN and PA6/PMMA Blends Filled with Singlewalled Carbon Nanotubes. *Nanomaterials* **11**, 1146 (2021).
221. Li, H., Huang, J., Sato, T., Czubarow, P. & Katz, H. E. Effect of Nonionic Conjugated Matrix Polymer and P-Dopant on Carbon Nanotube Aggregation and Thermoelectric Properties. *MRS Advances* **3**, 3483–3487 (2018).
222. Suemori, K., Watanabe, Y. & Hoshino, S. Carbon nanotube bundles/polystyrene composites as high-performance flexible thermoelectric materials. *Applied Physics Letters* **106**, 113902 (2015).
223. Choi, J.-H. *et al.* Thermoelectric elastomer fabricated using carbon nanotubes and nonconducting polymer. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 095101 (2017).
224. Zhang, T., Chen, Z., Zhang, W., Wang, L. & Yu, G. Recent Progress of Fluorinated Conjugated Polymers. *Adv Mater* **36**, e2403961 (2024).
225. Du, F.-P. *et al.* Fabrication of Porous Polyvinylidene Fluoride/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites and Their Enhanced Thermoelectric Performance. *Polymers* **10**, 797 (2018).
226. Sun, Y.-C., Terakita, D., Tseng, A. C. & Naguib, H. E. Study on the thermoelectric properties of PVDF/MWCNT and PVDF/GNP composite foam. *Smart Mater. Struct.* **24**, 085034 (2015).
227. Kunz, K. *et al.* Direction Dependent Electrical Conductivity of Polymer/Carbon Filler Composites. *Polymers* **11**, 591 (2019).
228. Kim, J.-Y., Mo, J.-H., Kang, Y. H., Cho, S. Y. & Jang, K.-S. Thermoelectric fibers from well-dispersed carbon nanotube/poly(vinyliedene fluoride) pastes for fiber-based thermoelectric generators. *Nanoscale* **10**, 19766–19773 (2018).
229. S, K. *et al.* IoT-Enabled Hybrid Energy Harvesting System using Piezoelectric and Thermoelectric Transducer for Efficient Lighting Systems. in *2025 5th International Conference on Trends in Material Science and Inventive Materials (ICTMIM)* 1312–1317 (2025). doi:10.1109/ICTMIM65579.2025.10988047.
230. Randriantsoa, A. N. A., Fakra, D. A. H., Rakotondrajaona, L. & Benelmir, R. Research and development of a new combination of piezo-thermoelectric energy harvester systems from roadways. *Eng. Res. Express* **6**, 015112 (2024).
231. Chen, Z. *et al.* Enhanced piezoelectric energy harvesting power with thermoelectric energy assistance. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **32**, 2260–2272 (2021).
232. Kim, S.-B. *et al.* A synergetic effect of piezoelectric energy harvester to enhance thermoelectric Power: An effective hybrid energy harvesting method. *Energy Conversion and Management* **298**, 117774 (2023).
233. Pai, Y.-H. *et al.* Piezoelectric-Augmented Thermoelectric Ionogels for Self-Powered Multimodal Medical Sensors. *Advanced Materials* **37**, 2414663 (2025).
234. Kumar, S., Singh, H. H. & Khare, N. Flexible hybrid piezoelectric-thermoelectric generator for harnessing electrical energy from mechanical and thermal energy. *Energy Conversion and Management* **198**, 111783 (2019).
235. Kim, S., Hyeon, D. Y., Lee, D., Bae, J. H. & Park, K.-I. Fully flexible thermoelectric and piezoelectric hybrid generator based on a self-assembled multifunctional single composite film. *Materials Today Physics* **35**, 101103 (2023).
236. Kim, S. *et al.* Synergetic enhancement of the energy harvesting performance in flexible hybrid generator driven by human body using thermoelectric and piezoelectric combine effects. *Applied Surface Science* **558**, 149784 (2021).
237. Montgomery, D. S., Hewitt, C. A. & Carroll, D. L. Hybrid thermoelectric piezoelectric generator. *Applied Physics Letters* **108**, 263901 (2016).
238. Ke, K. *et al.* A comparison of melt and solution mixing on the dispersion of carbon nanotubes in a poly(vinylidene fluoride) matrix. *Composites Part B: Engineering* **43**, 1425–1432 (2012).
239. Macdonald, J. R. Comparison of the universal dynamic response power-law fitting model for conducting systems with superior alternative models. *Solid State Ionics* **133**, 79–97 (2000).
240. Radiant Technologies, Inc. 2022. Main Vision Manual, Precision & Vision Ferroelectric Testers. (2022).
241. Stewart, M., Battrick, W. & Cain, M. Good Practice Guide.
242. Girardot, M. Relations structure-propriétés des copolymères piézoélectriques P(VDF-co-TrFE) et de leurs composites à base de céramiques électroactives. (Université de Lille (2022-....), 2024).
243. Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash. *Techniques de l'Ingénieur* https://www-techniques-ingenieur-fr.ressources-electroniques.univ-lille.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-thermiques-d-analyse-42384210/mesure-de-la-diffusivite-thermique-par-la-methode-flash-r2955/.
244. Linseis. TFA, Product Instruction, v1.1, Instruction Manual.
245. Linseis, V., Völklein, F., Reith, H., Nielsch, K. & Woias, P. Advanced platform for the in-plane ZT measurement of thin films. *Review of Scientific Instruments* **89**, 015110 (2018).
246. Linseis, V., Völklein, F., Reith, H., Woias, P. & Nielsch, K. Platform for in-plane ZT measurement and Hall coefficient determination of thin films in a temperature range from 120 K up to 450 K. *Journal of Materials Research* **31**, 3196–3204 (2016).
247. Le, V.-H. V. L. V. PLA/carbon nanotubes composites for thermoelectric applications : relationships between elaboration, structure and properties. (Université de Lille, 2024).
248. Pipertzis, A., Asadi, K. & Floudas, G. P(VDF-TrFE) Copolymer Dynamics as a Function of Temperature and Pressure in the Vicinity of the Curie Transition. *Macromolecules* **55**, 2746–2757 (2022).
249. Furukawa, T., Date, M. & Fukada, E. Hysteresis phenomena in polyvinylidene fluoride under high electric field. *Journal of Applied Physics* **51**, 1135–1141 (1980).
250. Choi, A. C. *et al.* Polarization Mechanisms in P(VDF-TrFE) Ferroelectric Thin Films. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **12**, 1800340 (2018).

251. Kahouli, A. Spectroscopie diélectrique appliquée aux polymères. *Conversion de l'énergie électrique* (2016) doi:10.51257/a-v1-d2308.
252. He, L., Sun, J., Zheng, X., Xu, Q. & Song, R. Effect of multiwalled carbon nanotubes on crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride) in different solvents. *Journal of Applied Polymer Science* **119**, 1905–1913 (2011).
253. Tang, X.-G. *et al.* The preparation, structures, and properties of poly(vinylidene fluoride)/multiwall carbon nanotubes nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **125**, E592–E600 (2012).
254. Das, R., Hamid, S. B. A., Ali, M. E., Ramakrishna, S. & Yongzhi, W. Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction – A Review. *Current Nanoscience* **11**, 23–35.
255. Costa, C. M., Machiavello, M. N. T., Ribelles, J. L. G. & Lanceros-Méndez, S. Composition-dependent physical properties of poly[(vinylidene fluoride)-co-trifluoroethylene]–poly(ethylene oxide) blends. *J Mater Sci* **48**, 3494–3504 (2013).
256. Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E. & Meunier, V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* **49**, 2581–2602 (2011).
257. Her, S.-C. & Lin, K.-Y. Dynamic mechanical analysis of carbon nanotube-reinforced nanocomposites. *J Appl Biomater Funct Mater* **15**, e13–e18 (2017).
258. Arash, B., Wang, Q. & Varadan, V. K. Mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites. *Sci Rep* **4**, 6479 (2014).
259. Berber, M. & Hafez, I. H. *Carbon Nanotubes: Current Progress of Their Polymer Composites*. (BoD – Books on Demand, 2016).
260. Sanchez, F. A. & González-Benito, J. PVDFBaTiO3/carbon nanotubes ternary nanocomposites: Effect of nanofillers and processing. *Polymer Composites* **38**, 227–235 (2017).
261. Chen, H.-L. *et al.* Predicting mechanical properties of polyvinylidene fluoride/carbon nanotube composites by molecular simulation. *Mater. Res. Express* **4**, 115025 (2017).
262. Forero-Sandoval, I. Y. *et al.* Electrical and thermal percolation in two-phase materials: A perspective. *Journal of Applied Physics* **131**, 230901 (2022).
263. Kilbride, B. E. *et al.* Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films. *Journal of Applied Physics* **92**, 4024–4030 (2002).
264. Torki, J. Conception d'un nouveau système de stockage d'énergie à nanotubes de carbone. (Lyon 1, 2024).
265. Zhao, C. *et al.* Enhanced ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) thin film on single-layer graphene simply adjusted by crystallization condition. *Materials Today Energy* **20**, 100678 (2021).
266. Schenk, T. *et al.* About the deformation of ferroelectric hystereses. *Applied Physics Reviews* **1**, 041103 (2014).
267. Amrin, S. & Deshpande, V. D. Dielectric relaxation and ac conductivity behavior of carboxyl functionalized multiwalled carbon nanotubes/poly (vinyl alcohol) composites. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **87**, 317–326 (2017).
268. Wang, L. & Dang, Z.-M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold. *Applied Physics Letters* **87**, 042903 (2005).
269. Fan, B. Dielectric properties of carbon nanotube-$BaTiO_3$ hybrids reinforced PVDF composites. (Université Paris Saclay (COmUE), 2015).
270. Wang, H., Newnham, R. E., Cross, L. E. & Pan, W. Y. Piezoelectric properties of PLZT ceramics at different remanent polarization levels. in *[Proceedings] 1990 IEEE 7th International Symposium on Applications of Ferroelectrics* 422–425 (1990). doi:10.1109/ISAF.1990.200277.
271. Furukawa, T. & Seo, N. Electrostriction as the Origin of Piezoelectricity in Ferroelectric Polymers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 675 (1990).
272. Zeng, R., Kwok, K. W., Chan, H. L. W. & Choy, C. L. Longitudinal and transverse piezoelectric coefficients of lead zirconate titanate/vinylidene fluoride-trifluoroethylene composites with different polarization states. *Journal of Applied Physics* **92**, 2674–2679 (2002).
273. Deshmukh, S. & Ounaies, Z. Single walled carbon nanotube (SWNT)–polyimide nanocomposites as electrostrictive materials. *Sensors and Actuators A: Physical* **155**, 246–252 (2009).
274. Zhang, S., Zhang, N., Huang, C., Ren, K. & Zhang, Q. M. Microstructure and Electromechanical Properties of Carbon Nanotube/ Poly(vinylidene fluoride—trifluoroethylene—chlorofluoroethylene) Composites. *Advanced Materials* **17**, 1897–1901 (2005).
275. Simoes, R. d., Rodriguez-Perez, M. a., De Saja, J. a. & Constantino, C. j. l. Tailoring the structural properties of PVDF and P(VDF-TrFE) by using natural polymers as additives. *Polymer Engineering & Science* **49**, 2150–2157 (2009).
276. Su, Y., Li, J. J. & Weng, G. J. Theory of thermal conductivity of graphene-polymer nanocomposites with interfacial Kapitza resistance and graphene-graphene contact resistance. *Carbon* **137**, 222–233 (2018).
277. Kim, S. H., Mulholland, G. W. & Zachariah, M. R. Density measurement of size selected multiwalled carbon nanotubes by mobility-mass characterization. *Carbon* **47**, 1297–1302 (2009).
278. Lu, N., Li, L. & Liu, M. A review of carrier thermoelectric-transport theory in organic semiconductors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 19503–19525 (2016).
279. Vo Le, V.-H. *et al.* In-Plane vs Through-Plane Electrical Conductivity of Poly(lactic acid)/Multiwalled Carbon Nanotubes: Impact on Thermoelectric Properties. *ACS Appl. Polym. Mater.* **6**, 14365–14376 (2024).
280. Andrews, R., Jacques, D., Minot, M. & Rantell, T. Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing. *Macromolecular Materials and Engineering* **287**, 395–403 (2002).

281. Yang, D. J., Wang, S. G., Zhang, Q., Sellin, P. J. & Chen, G. Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes. *Physics Letters A* **329**, 207–213 (2004).
282. Ding, C., Liu, K., Guo, C., Jia, D. & Cheng, B. Effects of diameter and aspect ratio of carbon nanotubes on crystalline and electrical properties of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites. *Polymer Engineering & Science* **56**, 408–417 (2016).
283. Bhuiyan, Md. K. H. *et al.* Crystalline morphology and properties of multi-walled carbon nanotube filled isotactic polypropylene nanocomposites: Influence of filler size and loading. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **52**, 70–79 (2013).
284. Bao, H.-D., Sun, Y., Xiong, Z.-Y., Guo, Z.-X. & Yu, J. Effects of the dispersion state and aspect ratio of carbon nanotubes on their electrical percolation threshold in a polymer. *Journal of Applied Polymer Science* **128**, 735–740 (2013).
285. Park, K. S. & Youn, J. R. Dispersion and aspect ratio of carbon nanotubes in aqueous suspension and their relationship with electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer composites. *Carbon* **50**, 2322–2330 (2012).
286. Yesil, S. & Bayram, G. Effect of carbon nanotube purification on the electrical and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) composites with carbon nanotubes in low concentration. *Journal of Applied Polymer Science* **119**, 3360–3371 (2011).
287. Pötschke, P. *et al.* Purification and Percolation — Unexpected Phenomena in Nanotube Polymer Composites. *AIP Conference Proceedings* **786**, 596–601 (2005).
288. Deepa, K. S., Kumari Nisha, S., Parameswaran, P., Sebastian, M. T. & James, J. Effect of conductivity of filler on the percolation threshold of composites. *Applied Physics Letters* **94**, 142902 (2009).
289. Thostenson, E. T., Li, C. & Chou, T.-W. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology* **65**, 491–516 (2005).
290. Jonscher, A. K. Dielectric relaxation in solids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, R57 (1999).
291. Yao, S.-H., Dang, Z.-M., Jiang, M.-J., Xu, H.-P. & Bai, J. Influence of aspect ratio of carbon nanotube on percolation threshold in ferroelectric polymer nanocomposite. *Applied Physics Letters* **91**, 212901 (2007).
292. Dang, Z.-M., Wang, L., Yin, Y., Zhang, Q. & Lei, Q.-Q. Giant Dielectric Permittivities in Functionalized Carbon-Nanotube/ Electroactive-Polymer Nanocomposites. *Advanced Materials* **19**, 852–857 (2007).
293. Song, W.-L. *et al.* High dielectric loss and its monotonic dependence of conducting-dominated multiwalled carbon nanotubes/silica nanocomposite on temperature ranging from 373 to 873 K in X-band. *Applied Physics Letters* **94**, 233110 (2009).
294. Huang, X., Jiang, P., Kim, C., Liu, F. & Yin, Y. Influence of aspect ratio of carbon nanotubes on crystalline phases and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride). *European Polymer Journal* **45**, 377–386 (2009).
295. Podgornyi, Y. V., Vorotilov, K. A. & Sigov, A. S. Leakage currents in thin ferroelectric films. *Phys. Solid State* **54**, 911–914 (2012).
296. Namasivayam, M. & Shapter, J. Factors affecting carbon nanotube fillers towards enhancement of thermal conductivity in polymer nanocomposites: A review. *Journal of Composite Materials* **51**, 3657–3668 (2017).
297. Li, Q., Liu, C., Wang, X. & Fan, S. Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method. *Nanotechnology* **20**, 145702 (2009).
298. Lan, X. *et al.* Effect of Functional Groups on the Thermoelectric Performance of Carbon Nanotubes. *J. Electron. Mater.* **48**, 6978–6984 (2019).
299. Domínguez-Adame, F., Martín-González, M., Sánchez, D. & Cantarero, A. Nanowires: A route to efficient thermoelectric devices. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **113**, 213–225 (2019).
300. Roussel, F. *et al.* Electrical and thermal transport properties of polyaniline/silver composites and their use as thermoelectric materials. *Synthetic Metals* **199**, 196–204 (2015).
301. He, G.-C., Shi, L.-N., Hua, Y.-L. & Zhu, X.-L. The phonon scattering mechanism and its effect on the temperature dependent thermal and thermoelectric properties of a silver nanowire. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 3059–3065 (2022).
302. Freeman, D. D., Kyungwho Choi, & Choongho Yu. N-Type Thermoelectric Performance of Functionalized Carbon Nanotube-Filled Polymer Composites. *PLoS ONE* **7**, 1–6 (2012).
303. Zhang, Y., Yuan, S., Zhou, W., Xu, J. & Li, Y. Spectroscopic evidence and molecular simulation investigation of the pi-pi interaction between pyrene molecules and carbon nanotubes. *J Nanosci Nanotechnol* **7**, 2366–2375 (2007).
304. Yoo, J., Ozawa, H., Fujigaya, T. & Nakashima, N. Evaluation of affinity of molecules for carbon nanotubes. *Nanoscale* **3**, 2517–2522 (2011).
305. Durmaz, H., Dag, A., Tunca, U. & Hizal, G. Synthesis and characterization of pyrene bearing amphiphilic miktoarm star polymer and its noncovalent interactions with multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **50**, 2406–2414 (2012).
306. Feng, X. *et al.* Dual fluorescence of tetraphenylethylene-substituted pyrenes with aggregation-induced emission characteristics for white-light emission. *Chem. Sci.* **9**, 5679–5687 (2018).
307. Liang, Y.-Y., Xu, J.-Z., Liu, X.-Y., Zhong, G.-J. & Li, Z.-M. Role of surface chemical groups on carbon nanotubes in nucleation for polymer crystallization: Interfacial interaction and steric effect. *Polymer* **54**, 6479–6488 (2013).
308. Cho, K. Y. *et al.* Interfacial control of PVDF-TrFE/SWCNT nanocomposites using P3HT-PMMA block copolymer for ultra-low percolation threshold. *Polymer* **77**, 55–63 (2015).
309. Guadagno, L. *et al.* Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon* **49**, 1919–1930 (2011).

310. Montanheiro, T. L. do A. *et al.* Effect of MWCNT functionalization on thermal and electrical properties of PHBV/MWCNT nanocomposites. *Journal of Materials Research* **30**, 55–65 (2015).
311. Bourenane Cherif, Y., Mekhalif, Z., Mekki, A. & Bekkar Djelloul Sayah, Z. Effect of MWCNTs surface functionalization group nature on the thermoelectric power factor of PPy/MWCNTs nanocomposites. *Synthetic Metals* **291**, 117196 (2022).
312. Guadagno, L. *et al.* Morphological, rheological and electrical properties of composites filled with carbon nanotubes functionalized with 1-pyrenebutyric acid. *Composites Part B: Engineering* **147**, 12–21 (2018).
313. Li, Q., Xue, Q., Hao, L., Gao, X. & Zheng, Q. Large dielectric constant of the chemically functionalized carbon nanotube/polymer composites. *Composites Science and Technology* **68**, 2290–2296 (2008).
314. Das, A. K. *et al.* Current–Voltage Hysteresis Behavior of PVA-Assisted Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube Free-Standing Film. *J. Phys. Chem. C* **122**, 29094–29105 (2018).
315. Yang, C., Lin, Y. & Nan, C. W. Modified carbon nanotube composites with high dielectric constant, low dielectric loss and large energy density. *Carbon* **47**, 1096–1101 (2009).
316. Chen, L. *et al.* Chemically functionalized multi-walled CNTs induced phase behaviors of poly (Vinylidene Fluoride) nanocomposites and its dielectric properties. *Synthetic Metals* **269**, 116555 (2020).
317. Simoes, R. *et al.* Low percolation transitions in carbon nanotube networks dispersed in a polymer matrix: dielectric properties, simulations and experiments. *Nanotechnology* **20**, 035703 (2008).
318. Ren, J.-Y. *et al.* Enhanced Dielectric and Ferroelectric Properties of Poly(vinylidene fluoride) through Annealing Oriented Crystallites under High Pressure. *Macromolecules* **55**, 2014–2027 (2022).
319. Wang, Y., Yang, C., Mai, Y.-W. & Zhang, Y. Effect of non-covalent functionalisation on thermal and mechanical properties of graphene-polymer nanocomposites. *Carbon* **102**, 311–318 (2016).
320. Tyagi, S. & Negi, S. Calculation of Density of States of Pristine and Functionalized Carbon Nanotubes: A DFT Approach. *INDJST* **16**, 3567–3574 (2023).
321. Rösch, A. G. *et al.* Improved Electrical, Thermal, and Thermoelectric Properties Through Sample-to-Sample Fluctuations in Near-Percolation Threshold Composite Materials. *Advanced Theory and Simulations* **4**, 2000284 (2021).
322. Anothumakkool, B. *et al.* Experimental and Theoretical Study of the Effect of Functionalized Pyrene Polymerization on Carbon Electrode Surfaces for Electrochemical Storage. doi:10.1002/batt.202000329.
323. Sumanasekera, G. U., Pradhan, B. K., Romero, H. E., Adu, K. W. & Eklund, P. C. Giant Thermopower Effects from Molecular Physisorption on Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 166801 (2002).
324. Miao, T., Ma, W., Zhang, X., Wei, J. & Sun, J. Significantly enhanced thermoelectric properties of ultralong double-walled carbon nanotube bundle. *Applied Physics Letters* **102**, 053105 (2013).
325. Huang, X., Liu, M., Liu, X., Liu, Q. & Chen, X. Polyethyleneimine Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes-Based Solid Phase Extraction for Selective Screening of Carboxylic Acid Compounds in Natural Products. *Chromatographia* **82**, 1017–1027 (2019).

Résumé

La récupération d'énergie désigne la conversion de l'énergie ambiante en énergie utile, principalement électrique. Dans le contexte mondial actuel, valoriser l'énergie environnante, qu'elle soit sous forme solaire, mécanique ou thermique, devient primordial. La piézoélectricité permet de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique via son effet direct. La thermoélectricité offre la possibilité, en exploitant des gradients thermiques, de générer de l'électricité par effet Seebeck. Pour ces deux phénomènes, les matériaux classiques sont inorganiques, rigides et lourds et parfois constitués de composés toxiques. De plus, la piézoélectricité et la thermoélectricité ne peuvent se produire simultanément dans un même matériau ; le premier a besoin d'être isolant électrique, le second d'être conducteur électrique. Dans ce contexte, les composites à matrice polymères, chargés en nanoparticules conductrices, suscitent un intérêt croissant en raison de leur flexibilité, de leur légèreté, de leur adaptabilité et de leur facilité de mise en œuvre.

Cette thèse de doctorat s'est concentrée sur l'étude de matériaux composites constitués d'une matrice copolymère piézoélectrique, le P(VDF-co-TrFE) et de nanotubes de carbone en tant que nanocharges conductrices, à différentes teneurs. L'utilisation d'un copolymère fluoré est avantageuse en raison des propriétés piézoélectriques intrinsèques du matériau et de sa faible conductivité thermique, bénéfique en thermoélectricité. Les propriétés électroactives peuvent être renforcées par une faible fraction de nanotubes de carbone. Lorsque cette fraction devient élevée, dépassant le seuil de percolation électrique, cela confère des propriétés de conduction électrique nécessaires en thermoélectricité. L'effet Seebeck peut se produire. De plus, la conductivité thermique reste faible grâce à la présence d'interfaces créées entre la matrice et les charges. Ainsi, en ajustant simplement la fraction des nanotubes de carbone, ce matériau composite peut être soit piézoélectrique, soit thermoélectrique.

Des échantillons, avec des fractions en nanotubes de carbone multifeuillets de 0,1 wt% à 50 wt%, ont été élaborés par voie solvant. L'impact de cette teneur sur la structure et les propriétés mécaniques a été étudié. Pour de faibles teneurs en nanotubes, les propriétés piézoélectriques ont été améliorées. Selon le même protocole, des composites avec des teneurs élevées ont été obtenus et leurs propriétés thermoélectriques ont pu être étudiées jusqu'à l'obtention de la figure de mérite thermoélectrique.

Par la suite, d'autres charges ont pu être investiguées, avec notamment différents types de nanotubes ainsi que des fils métalliques. Les nanotubes monofeuillets ont montré une influence intéressante sur les propriétés thermoélectriques. Des échantillons fins ont aussi été élaborés et les

figures de mérite thermoélectriques “in-plane” résultantes sont largement augmentées par, notamment, l’utilisation de la conductivité électrique dans le plan. Toutefois, un second type de nanotubes multifeuillets a montré le meilleur compromis entre l’augmentation des propriétés piézoélectriques et thermoélectriques, en fonction de la fraction volumique utilisée.

Pour finir, une fonctionnalisation par voie non-covalente a été développée et mise en œuvre au sein du laboratoire. Comparés à des nanotubes commerciaux, non-fonctionnalisés ou fonctionnalisés par voie-covalente, les nanotubes fonctionnalisés par voie non-covalente ont démontré une amélioration notable des performances piézoélectriques et thermoélectriques du matériau composite. Certains échantillons prometteurs présentent des figures de mérite plus élevées avec seulement 0,5 wt% de nanotubes fonctionnalisés, ce qui leur permet ainsi de conserver les propriétés mécaniques (flexibilité, légèreté) de la matrice polymère.

Abstract

Energy harvesting refers to the conversion of ambient energy into usable energy, mainly electrical. In the current global context, harvesting environmental energy, whether solar, mechanical, or thermal, has become essential. Piezoelectricity enables the conversion of mechanical energy into electrical energy through its direct effect. Thermoelectricity offers the possibility of generating electricity from thermal gradients via the Seebeck effect. For both phenomena, conventional materials are typically inorganic, rigid, heavy, and sometimes composed of toxic compounds. Moreover, piezoelectricity and thermoelectricity cannot occur simultaneously within the same material: the former requires electrical insulation, while the latter demands electrical conductivity. In this context, polymer matrix composites filled with conductive nanoparticles are attracting growing interest due to their flexibility, light weight, adaptability, and ease of processing.

This doctoral thesis focuses on the study of composite materials consisting of a piezoelectric copolymer matrix, P(VDF-co-TrFE), and carbon nanotubes used as conductive nanofillers, at various loadings. The use of a fluorinated copolymer is advantageous due to its intrinsic piezoelectric properties and low thermal conductivity, which is beneficial for thermoelectric applications. Electroactive properties can be enhanced with a small fraction of carbon nanotubes. When this fraction increases exceeds the electrical percolation threshold, it imparts electrical conductivity necessary for thermoelectricity, allowing the Seebeck effect to occur. Furthermore, thermal conductivity remains low due to the interfaces created between the matrix and the fillers. Thus, by simply adjusting the

carbon nanotube content, the composite material can exhibit either piezoelectric or thermoelectric behaviour.

Samples containing multi-walled carbon nanotubes at concentrations ranging from 0.1 wt% to 50 wt% were prepared using a solvent-based method. The impact of nanotube content on the structure and mechanical properties was investigated. At low concentrations, the piezoelectric properties were enhanced. Using the same processing method, composites with higher nanotube contents were fabricated, allowing for the study of their thermoelectric properties and the determination of the thermoelectric figure of merit.

Subsequently, other conductive fillers were explored, including different types of carbon nanotubes and metallic wires. Single-walled carbon nanotubes showed a positive influence on the thermoelectric performance of the composites. Thin-film samples were also prepared, and their in-plane thermoelectric figures of merit were significantly improved, particularly due to enhanced in-plane electrical conductivity. However, a second type of multi-walled nanotube provided the best compromise between improved piezoelectric and thermoelectric performance, depending on the volume fraction used.

Finally, a non-covalent functionalization method was developed and implemented in the lab. Compared to commercial nanotubes, either unfunctionalized or covalently functionalized, these non-covalently functionalized nanotubes led to significant improvements in both piezoelectric and thermoelectric properties. Some promising samples achieved higher figures of merit with only 0.5 wt% of functionalized nanotubes, which also helped preserve the mechanical properties (flexibility, lightness) of the polymer matrix.