

Films hybrides de semi-conducteurs dopés/polymères conducteurs pour application thermoélectrique

Jonathan Fouineau, Jennifer Peron, Pascal Martin et Lorette Sicard

Résumé

Les systèmes thermoélectriques permettent de générer de l'électricité à partir d'un gradient de température et inversement. Les préoccupations environnementales et les développements scientifiques récents motivent la recherche de nouveaux matériaux pour cette technologie permettant, notamment, de récupérer la chaleur perdue. L'utilisation de matériaux associant des particules semi-conductrices à des polymères conducteurs pour des applications thermoélectriques est une approche prometteuse. Jusqu'à présent, la plupart des travaux ont consisté à incorporer des nanoparticules dans un polymère afin de former un composite sans véritable lien entre les deux composants. Une nouvelle avancée technologique est possible en optimisant les interactions entre les deux parties pour former un matériau hybride. Cet article présente la synthèse de nanoparticules de Bi_2Te_3 substitué, leur fonctionnalisation par des oligomères conducteurs et leur mise en forme pour l'obtention de films hybrides possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes.

Mots-clés

Thermoélectricité, polymères conducteurs, nanoparticules de Bi_2Te_3 , matériaux hybrides.

Abstract

Hybrid films of semi-conductors/conducting polymers for thermoelectricity

Thermoelectricity can be used to produce electricity from waste heat. It is also a cooling technology producing no greenhouse gases. With environmental concerns and recent scientific developments, thermoelectricity has been the subject of a renewed interest. The combination of semi-conductor inorganic particles with a conducting polymer represents a promising approach for a new generation of thermoelectric devices. Until now, most of the work has consisted in incorporating nanoparticles into a conducting polymer to form a composite with a weak/no link between the two moieties. Ensuring a good interaction between the two parts to form a hybrid material could entail a new technological leap. This article presents the synthesis of substituted Bi_2Te_3 nanoparticles, their grafting by conducting oligomers and the preparation of hybrid films.

Keywords

Thermoelectricity, conducting polymers, Bi_2Te_3 nanoparticles, hybrid material.

Selon le dernier rapport du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), les deux tiers de l'énergie produite dans le monde sont gaspillés sous forme de chaleur [1]. L'utilisation de systèmes permettant la récupération et la conversion de chaleur perdue en travail utile est donc de première importance. Parmi les technologies de co-génération, les plus classiques (moteurs de Stirling et turbines basées sur le cycle Rankine) transforment d'abord l'énergie thermique en énergie mécanique, celle-ci étant ensuite convertie en énergie électrique.

À la différence de ces systèmes, les dispositifs thermoélectriques permettent de convertir directement un différentiel de température en différence de potentiel. Ils présentent de nombreux avantages, liés notamment à l'absence de parties mobiles : pas de vibrations ni de bruit lié à un compresseur, pas de maintenance, longue durée de vie. De plus, ces dispositifs peuvent aussi fonctionner en mode pompe à chaleur ou refroidisseur et n'utilisent pas de gaz à effet de serre. Leur principal problème réside cependant dans leur faible efficacité de conversion. Il faut y ajouter la toxicité et la fragilité des matériaux utilisés, majoritairement à base de tellure de bismuth ou de plomb. Ces désavantages ont pendant très longtemps restreint leur utilisation à des applications de niche, comme par exemple le domaine de l'aérospatial. Pour

un développement à grande échelle de cette technologie, il est important aujourd'hui de développer de nouveaux matériaux moins toxiques, plus faciles à mettre en forme et potentiellement plus flexibles pour pouvoir les adapter à des géométries complexes.

La performance des matériaux thermoélectriques est mesurée par le facteur de mérite adimensionnel lié à la température T , $ZT = (\alpha^2 \sigma / \kappa) T$; un matériau efficace doit donc posséder à la fois une conductivité électrique σ élevée, un coefficient de Seebeck α important et une faible conductivité thermique κ . Le coefficient de Seebeck, relatif à l'apparition d'un courant et à la variation de température entre deux matériaux, est lié au transport d'entropie par les porteurs de charge au sein du matériau (électrons ou trous). Ces propriétés sont antinomiques étant donné que lorsque la concentration en porteurs de charge dans un matériau augmente, σ et κ augmentent ; α diminue quant à lui puisque seuls les électrons d'énergie proche de l'énergie de Fermi sont excités thermiquement et participent au courant de diffusion tandis que tous les électrons participent au courant de conduction retour. L'amélioration de ZT passe par l'optimisation de la concentration des porteurs de charges *via* le dopage avec des atomes donneurs ou accepteurs. Le meilleur compromis est obtenu dans des semi-conducteurs de

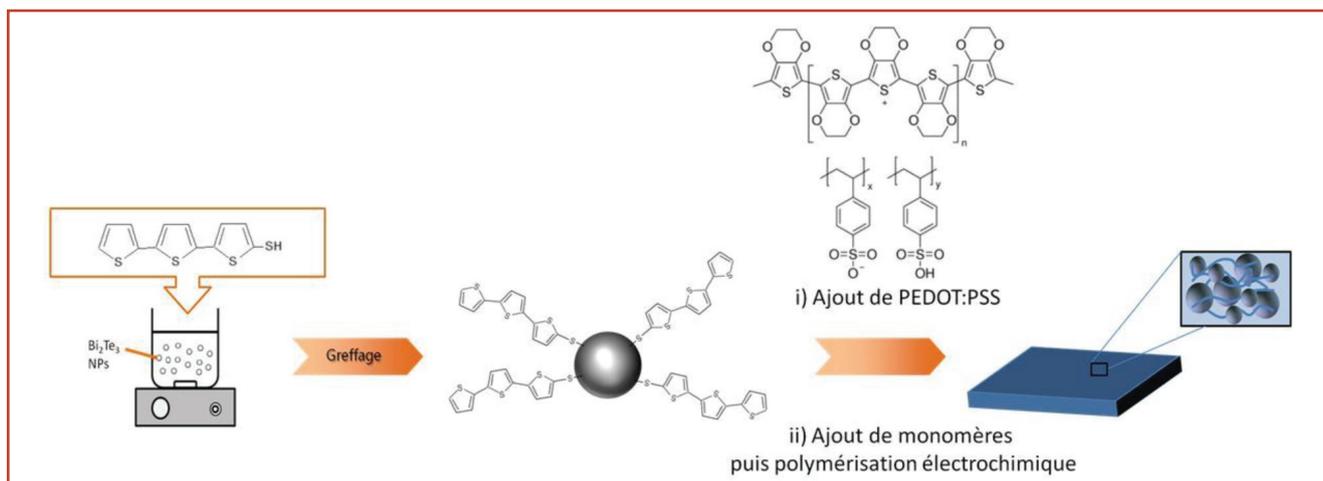


Figure 1 - Stratégies mises en œuvre pour obtenir des matériaux hybrides de PEDOT:PSS contenant des nanoparticules de Bi_2Te_3 .

type Bi_2Te_3 dopés autour de la température ambiante et PbTe vers $400\text{ }^\circ\text{C}$.

De nouveaux matériaux inorganiques sont à l'étude pour découpler les paramètres σ , κ et α : structures complexes lacunaires, matériaux à cage insérant des atomes lourds, matériaux nanostructurés. Les polymères conducteurs sont également considérés depuis quelques années comme de bons candidats. En effet, ils présentent une faible conductivité thermique, sont faciles à mettre en forme et permettent de fabriquer des dispositifs flexibles [2]. Il a déjà été démontré que l'efficacité des polymères conducteurs peut être améliorée par insertion de composés carbonés (nanotubes, graphène), permettant notamment de faciliter l'organisation des chaînes [3-6].

Les recherches menées au sein du laboratoire ITODYS reposent sur une stratégie originale qui consiste à créer une interaction forte entre des nanoparticules inorganiques de type Bi_2Te_3 dopé et des polymères conducteurs. L'intérêt de cette interaction est de permettre une meilleure dispersion des particules et de créer une synergie entre les deux parties du matériau hybride synthétisé. Ces dernières années, les meilleures performances thermoélectriques obtenues pour des polymères conducteurs l'ont été à partir de poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS). Ce polymère peut être dispersé sous forme de solution aqueuse, et donc facilement mis en forme, ou être obtenu *in situ* par polymérisation électrochimique. Les deux stratégies mises en œuvre pour l'obtention de matériaux hybrides pour la thermoélectricité sont présentées ci-après, puis les résultats de chacune d'entre elles sont détaillés.

Stratégies mises en œuvre pour l'obtention de matériaux hybrides pour la thermoélectricité

Pour des applications à grande échelle, il est nécessaire d'utiliser une méthode de synthèse simple permettant un bon contrôle de la composition, de la taille et de la forme des nanoparticules. C'est le cas de la synthèse par chimie douce dont fait partie la méthode polyol, initialement développée par F. Fiévet et M. Figlarz [7]. Celle-ci s'effectue dans un α -diol (tel que l'éthylène glycol) ou un éther-glycol (tel que le diéthylène glycol) servant de milieu de croissance, de

complexant et éventuellement de réducteur. Ces solvants présentent plusieurs avantages :

- leur polarité permet une bonne solubilisation des sels en solution ;
- leur point d'ébullition relativement élevé permet de conduire les synthèses à une température qui permet une bonne cristallisation des particules ;
- ce sont des réducteurs doux ;
- leurs propriétés chélatantes leur permettent de former des complexes métalliques en solution et de s'adsorber à la surface des particules, limitant et dirigeant ainsi leur croissance.

Les nanoparticules de tellure de bismuth pures ou dopées au sélénium ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$) ont été préparées à partir de sels de Bi^{3+} , Se^{4+} et Te^{4+} chauffés à reflux dans du diéthylène glycol [8]. Les plaquettes, de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre, sont fonctionnalisées par des dérivés du thiophène ayant une extrémité thiol pouvant interagir avec la surface (figure 1). Les cycles thiophènes sont, quant à eux, capables d'interagir ou de polymériser avec des monomères. Deux stratégies ont été mises en œuvre afin d'obtenir des matériaux hybrides : i) les particules greffées ont été mélangées à une solution aqueuse de PEDOT:PSS commerciale ; ii) les particules ont été dispersées dans une solution de monomères dissous dans l'acétonitrile, le film polymère/particules a alors été obtenu par électropolymérisation sur une électrode d'ITO.

Obtention de matériaux hybrides par dispersion de particules inorganiques au sein d'un polymère préformé

La première stratégie consiste à mélanger des particules de Bi_2Te_3 , fonctionnalisées ou non par le terthiophénethiol, avec une solution aqueuse de PEDOT:PSS commerciale. Le mélange est déposé par enduction laminaire sur une plaque de polypropylène puis décollé du substrat. Les films auto-supportés obtenus ont une épaisseur d'environ $20\text{ }\mu\text{m}$ comme le montrent les images de microscopie électronique à balayage (MEB) de films obtenus avec un mélange PEDOT:PSS/ Bi_2Te_3 à 10, 20 et 30 % en masse de particules (figure 2). Les images a-c correspondent à l'incorporation de particules non greffées, tandis que les images d-f montrent des films obtenus avec des particules fonctionnalisées.

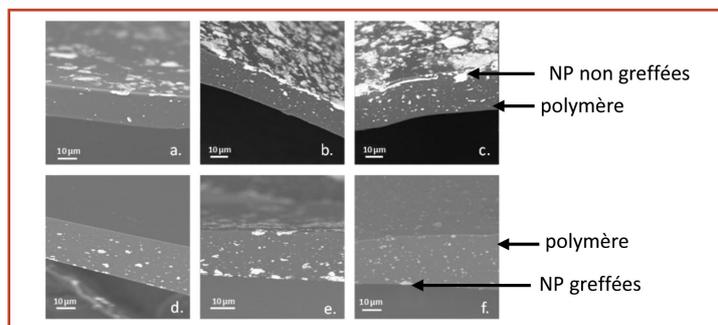


Figure 2 - Images MEB (électrons rétrodiffusés) des films PEDOT:PSS contenant des nanoparticules (NP) non greffées à 10 (a), 20 (b) et 30 % (c) en masse, et de particules greffées par 3TS à 10 (d), 20 (e) et 30 % (f) en masse. La face inférieure est dirigée vers le haut, les particules apparaissent en blanc, le polymère en gris.

Sur les clichés obtenus, il peut être observé que, quelle que soit la teneur en nanoparticules dans les films, les particules non greffées sont agrégées et sédimentent lors du séchage sur la face inférieure des films. Au contraire, les particules greffées sont dispersées de façon plus homogène dans l'épaisseur du film et ne sont plus ségréguées à la surface. La présence de groupements organiques à la surface des nanoparticules de Bi_2Te_3 de structure similaire à la matrice polymère favorise donc une meilleure dispersion des particules. Ces résultats mettent en évidence le rôle de l'interaction entre les particules et le polymère sur la compatibilité entre les phases.

Obtention de matériaux hybrides par polymérisation à la surface des particules inorganiques fonctionnalisées

La deuxième stratégie a pour but de permettre la formation d'une interaction forte entre les briques fonctionnelles et le polymère par copolymérisation des oligomères présents à la surface des particules avec des monomères en solution. La copolymérisation est réalisée par voie électrochimique, méthode simple et rapide qui permet un bon contrôle de l'épaisseur du film avec la durée de traitement.

La polymérisation électrochimique est conduite dans une cellule en utilisant une configuration standard à trois électrodes. L'électrode de travail joue le rôle de substrat pour le dépôt ; elle doit être à la fois conductrice et chimiquement inerte. Une plaque d'ITO de 1 cm^2 a été utilisée. Pour l'application thermoélectrique, le film doit pouvoir être retiré de ce substrat conducteur. Mécaniquement, cela nécessite qu'il fasse au moins quelques micromètres d'épaisseur. Plusieurs monomères ont été testés ; le pyrrole permet d'obtenir des films plus épais : les films obtenus sont d'environ 20-30 μm et autosupportés. Malgré la différence de potentiels d'oxydation entre les monomères apportés en solution (pyrrole : 1,2 V/ESC) et l'oligomère greffé (terthiophène : 1,05 V/ESC [9]), il est possible de les copolymériser. La chronopotentiométrie permet de contrôler l'épaisseur du film afin d'incorporer un maximum de nanoparticules inorganiques. Comme le montre la *figure 3a*, l'épaisseur du film est fonction de la durée de polymérisation (environ 2,4 $\mu\text{m}/\text{min}$ en l'absence de particules). La durée de polymérisation en présence de particules de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ fonctionnalisées par le tertio-phène thiol a été fixée à 8 minutes afin d'obtenir des films d'une épaisseur d'environ 30 μm qui se détachent facilement du substrat. Sur le cliché MEB (*figure 3b*), en observant la

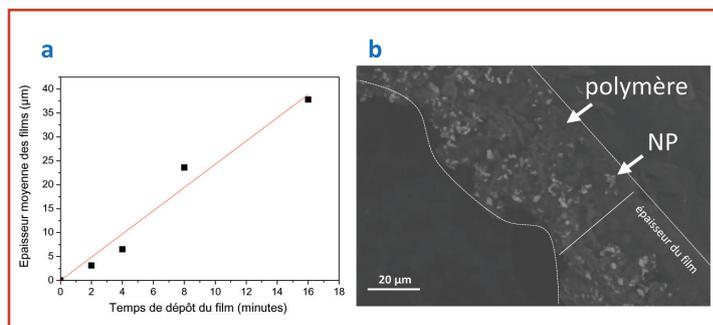


Figure 3 - a) Épaisseur moyenne des films de polypyrrole sans particules en fonction du temps de dépôt du film. b) Image MEB de la tranche du film de polypyrrole/ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ -tertio-phène thiol obtenu par chronopotentiométrie. Les nanoparticules (NP) apparaissent plus claires que le polymère.

tranche du film, il est possible d'observer la répartition des particules. Celles-ci sont clairement visibles et sont réparties de manière homogène dans l'épaisseur du film.

Conclusion

Les deux stratégies mises en œuvre – ajout de particules à une solution de polymère préformé et polymérisation à la surface des particules fonctionnalisées – ont permis d'obtenir des films hybrides autosupportés. L'importance de l'interaction entre les particules et la phase organique a été mise en évidence : la fonctionnalisation des particules permet d'assurer une bonne compatibilité entre les deux phases et conduit à une répartition plus homogène des particules dans le film polymère. Des mesures thermoélectriques sont en cours de façon à étudier l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés de transport.

Références

- [1] Schock R.N. *et al.*, Energy supply, *Clim. Chang. 2007 Mitigation. Contrib. Work. Gr. III to Fourth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.*, **2007**, p. 72.
- [2] Bubnova O., Crispin X., Towards polymer-based organic thermoelectric generators, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, p. 9345.
- [3] See K.C., Feser J.P., Chen C.E., Majumdar A., Urban J.J., Segalman R.A., Water-processable polymer-nanocrystal hybrids for thermoelectrics, *Nano Lett.*, **2010**, *10*, p. 4664.
- [4] Meng C., Liu C., Fan S., A promising approach to enhanced thermoelectric properties using carbon nanotube networks, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, p. 535.
- [5] Yao Q., Chen L., Zhang, W., Liufu S., Chen X., Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites, *ACS Nano*, **2010**, *4*, p. 2445.
- [6] Du Y., Shen S.Z., Yang W., Donelson R., Cai K., Casey P.S., Simultaneous increase in conductivity and seebeck coefficient in a polyaniline/graphene nanosheets thermoelectric nanocomposite, *Synth. Met.*, **2011**, *161*, p. 2688.
- [7] Fievet F., Lagier J.P., Figlarz M., Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process, *MRS Bull.*, **1989**, *14*, p. 29.
- [8] Soni A., Yanyuan Z., Ligen Y., Aik M.K.K., Dresselhaus M.S., Xiong Q., Enhanced thermoelectric properties of solution grown $\text{Bi}_2\text{Te}_{(3-x)}\text{Se}_x$ nanoplatelet composites, *Nano Lett.*, **2012**, *12*, p. 1203.
- [9] Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U., Amalnerkar D.P., Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, *Mater. Chem. Phys.*, **1999**, *61*, p. 173.



J. Fouineau

J. Peron

P. Martin

L. Sicard

Jonathan Fouineau est docteur, Jennifer Peron, Pascal Martin et Lorette Sicard (*auteur correspondant*), maîtres de conférences, au Laboratoire ITODYS, Université Paris Diderot*.

* Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR CNRS 7086, 15 rue J.-A. de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13.
Courriels : fouineau.jonathan@gmail.com ; jennifer.peron@univ-paris-diderot.fr ; pascal.martin@univ-paris-diderot.fr ; lorette.sicard@univ-paris-diderot.fr