

Sujet de thèse (english version below): Composites PLA/nanotubes de carbone pour applications à la thermoélectricité: relations entre élaboration, structure et propriétés.

Laboratoire d'accueil : Unité Matériaux et Transformations (UMET)

Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

Encadrants : Valérie Gaucher (directrice de thèse), Corinne Binet (co-encadrante), Jean-François Brun (co-encadrant)

Début de thèse : 1 octobre 2020 (durée 3 ans)

Financement : Univ. Lille / Région Hauts de France (~ 1500 € net/mois)

Contexte et objectifs :

L'énergie est un enjeu majeur du XXI^e siècle. Sa demande ne cesse de croître. Or, au moins 60% de l'énergie générée par l'activité humaine est perdue sous forme de chaleur, dite fatale. Il paraît donc pertinent de récupérer cette chaleur pour générer de l'électricité. Les matériaux thermoélectriques sont capables de convertir la chaleur en électricité via l'effet Seebeck. Outre le coefficient Seebeck, les performances thermoélectriques d'un matériau dépendent également des conductivités thermique et électrique. A ce jour, les matériaux thermoélectriques les plus performants sont des alliages de semi-conducteurs inorganiques et de métaux qui sont potentiellement toxiques, et mécaniquement rigides. Pour des applications relativement proches de l'ambiante (de 25 à 100°C), seuls des composés basés sur le tellure de bismuth (Bi_2Te_3) ou ses dérivés s'avèrent pour le moment compétitifs. Durant la dernière décennie, de nombreuses études ont démontré les potentialités thermoélectriques de certains composites à matrice polymère (isolante) avec des nanoparticules conductrices. Toutefois, en vue d'optimiser leurs performances qui restent encore très limitées, il est nécessaire de mieux comprendre les relations entre la structure et les propriétés thermoélectriques dans ces systèmes. En effet, de nombreuses interrogations subsistent comme les relations entre l'état de dispersion des nanocharges et les propriétés conductrices résultantes ou encore l'effet de l'orientation des charges sur les propriétés précitées par exemple. C'est dans ce contexte général que se situe le présent travail de thèse. Il consistera à étudier les relations élaboration/structure/propriétés thermoélectriques de matériaux composites à matrice acide polylactique (PLA) dans laquelle seront dispersées des nanotubes de carbone (NTC) mono ou multi-parois. L'intérêt du PLA, outre le fait qu'il soit d'origine biosourcée, est qu'il peut se présenter sous forme amorphe ou semi-cristalline selon sa stéréochimie et les conditions d'élaboration.

La thèse sera divisée en deux parties:

La première partie de la thèse consistera à étudier l'influence des conditions de mise en œuvre sur la dispersion des nanotubes et ses conséquences sur les propriétés thermoélectriques. Pour cela un grade de PLA amorphe sera choisi. Les techniques d'élaboration envisagées sont l'extrusion, l'extrusion réactive (équivalent d'une polymérisation in-situ), la voie solvant suivie ou non d'un pressage à chaud. Des essais d'alignement des nanotubes sous champ (électrique et/ou magnétique) seront également réalisés. La dispersion des nanotubes au sein du polymère sera caractérisée par microscopie électronique et diffusion des rayons X. Les propriétés thermoélectriques des films minces seront mesurées à l'aide du *Thin Film Analyser* de Linseis récemment acquis.

La seconde partie de la thèse sera consacrée à l'étude de l'influence de la cristallinité (taux, taille de cristaux, phase) du PLA sur les propriétés thermoélectriques du composite PLA/CNT. Dans cette partie, la dispersion des NTC sera considérée comme constante, la cristallinité de la matrice sera modulée via différents traitements thermiques (refroidissements anisothermes, recuits).

Les résultats escomptés permettront une meilleure compréhension des corrélations du triptyque : élaboration/structure/propriétés thermoélectriques de composites PLA/CNT, avec notamment un éclaircissement concernant le caractère isotrope ou anisotrope des différents paramètres jouant sur les performances thermoélectriques. Une amélioration significative des performances thermoélectriques par rapport à la littérature, sur une gamme de température allant de 25 à 200°C, est attendue.

Mots clés : Nanocomposites à matrice polymère – Acide Polylactique— Nanotubes de carbone – Structure/Morphologie - Propriétés thermoélectriques.

Compétences recherchées : Le (la) candidat(e) devra être titulaire d'un Master ou d'un diplôme d'ingénieur en sciences des matériaux ou physico-chimie des polymères et composites. Il (elle) devra avoir un goût prononcé pour le travail expérimental (élaboration, caractérisations morphologiques et structurales par MEB, MET, AFM, SAXS/WAXS, spectroscopie infrarouge et Raman, mesures thermoélectriques par TFA, LFA, spectroscopie diélectrique et DSC) ainsi que des bonnes aptitudes de communication orale et écrite (au moins en anglais) pour présenter ses travaux en congrès et rédiger des articles dans des revues scientifiques internationales. Le (la) candidat(e) devra également être apte à travailler en équipe et à interagir avec tous les collègues sur ce projet pluridisciplinaire.

Candidature :

Toute candidature devra être accompagnée d'un bulletin de notes ainsi que du classement en M1 et M2 ou l'équivalent en école d'ingénieur.

Contacts :

Pr. Valérie GAUCHER (valerie.gaucher@univ-lille.fr, 03 20 33 64 16)

Title: PLA/carbon nanotubes composites for thermoelectric applications: relationships between elaboration, structure and properties.

Laboratory: Unité Matériaux et Transformations (UMET)

Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

Supervision: Valérie Gaucher (supervisor), Corinne Binet (co-supervisor), Jean-françois Brun (co-supervisor)

Starting: October 1th 2020 (3 years)

Funding: Univ. Lille / Région Hauts de France (~ 1500 € net/month)

Context and objectives:

Energy is a major issue of this 21st century. The world's demand is constantly growing. However, at least 60% of the energy generated by the human activity is wasted into heat. Therefore, it appears relevant to harvest this waste heat and convert it into electricity. Thermoelectric materials are able to turn heat into electricity via the so called Seebeck effect. In addition to this Seebeck coefficient (also known as thermoelectric power), thermoelectric performances of materials also depend on electrical and thermal conductivities.

To date, the most efficient thermoelectric materials are inorganic semiconductors and metals alloys, which are potentially toxic and mechanically rigid. For applications relatively closed to room temperature (from 25 to 100°C), only few alloys based on bismuth telluride (Bi_2Te_3) or its derivatives are enough competitive. During the last decade, numerous investigations have demonstrated the thermoelectric potentialities of certain composites based on a (insulating) polymer matrix filled with conductive nanoparticles.

However, in order to optimize their still very limited performances, it is necessary to better understand the relationships between the structure and the thermoelectric properties in these systems. Indeed, many questions remain, for example: what about the influence of the nanofiller dispersion or orientation on the thermoelectric properties? This thesis will consist in studying the development / structure / thermoelectric properties relationships of composites based on a polylactic acid matrix (PLA) filled with single or multi-walled carbon nanotubes (SWCNT or MWCNT). The advantage of PLA, in addition to the fact that it is bio-based, is that it can be in amorphous or semi-crystalline form depending on its stereochemistry and its conditions of preparation.

The thesis will be divided into two parts:

The first part will study the influence on the thermoelectric properties of the conditions of sample elaboration on the nanofiller dispersion. For this, an amorphous PLA grade will be chosen. The elaboration techniques will be extrusion, reactive extrusion (equivalent to an in-situ polymerization), and solvent route followed or not by hot pressing. Alignment tests of nanotubes under field (electrical and / or magnetic) will also be carried out. The dispersion of nanotubes within the polymer will be characterized by electron microscopy and X-ray scattering. The thermoelectric properties of thin films will be measured using the Thin Film Analyzer from Linseis recently acquired.

The second part will be devoted to the study of the impact of the crystallinity (rate, crystal size, and phase) of PLA on the thermoelectric properties of the PLA / CNT composites. In this part, the dispersion of the CNTs will be considered as constant, the crystallinity of the matrix will be modulated via different heat treatments (anisothermal cooling, annealing).

The expected results will allow a better understanding of the correlation between elaboration / structure / thermoelectric properties into PLA / CNT composites, with in particular a clarification concerning the isotropic or anisotropic character of the thermoelectric parameters. A significant

improvement in thermoelectric performances compared to literature, over a temperature range from 25 to 200 ° C, is expected.

Keywords: polymer based nanocomposites – polylactic acid – carbon nanotubes – morphology/structure –thermoelectricity.

Required skills: the candidate must hold an engineering degree and / or a master's degree in materials science or physico-chemistry of polymers and composites. This subject is intended to student motivated by experiment (elaboration, SEM, TEM, AFM, (GI)SAXS/(GI)WAXS, infrared/Raman spectroscopy, TFA, LFA, dielectric spectroscopy, DSC) with good oral and written communication skills (in English at least) to present at conferences and write articles in scientific journals. The candidate must be able to work in a team and interact with every co-workers.

Application:

Applications should include an academic transcript of Master 1 and 2, or engineering school, and grading.

Contacts :

Pr. Valérie GAUCHER (valerie.gaucher@univ-lille.fr, 03 20 33 64 16)