

Soutenance de thèse

Présentée par

SOUHAIL ESSADIKI

***fabrication and doping of semiconducting/insulating polymer blend
aerogels for thermoelectric***

Vendredi 24 octobre 2025 à 09h30

Amphithéâtre Henri Benoît - Institut Charles Sadron

Directrice de thèse : M^{me} Laure Biniek

Membres du jury :

Rapporteurs :

M^{me} BARRAU Sophie – UMET / Université de Lille

M. LENOIR Bertrand – IJL / Université de Lorraine

Examineur :

M. GRANDE Daniel – ICS / Université de Strasbourg

Membre invité :

M. STEIN Nicolas – IJL / Université de Lorraine

Résumé

Les polymères conjugués ont un fort potentiel pour les applications thermoélectriques organiques, en particulier pour la valorisation de la chaleur résiduelle dans la gamme de température ambiante. Cette thèse s'attache à concevoir des matériaux poreux hautement isolants sur le plan thermique et conducteurs électriques. Ils sont élaborés par gélification de mélanges polymériques suivie d'un séchage supercritique (aérogel) ou par lyophilisation (cryogel). Deux systèmes ont été étudiés : des aérogels fibrillaires P3HT:SPS de type p et des cryogels PBFDO:PVDF de type n, organisés en canaux 3D. Les deux architectures ont été dopées directement à l'état de gel, à l'aide de dopants moléculaires tels que F4TCNQ, FeCl₃ ou Magic Blue pour le type p, et L-PEI pour le type n. La morphologie et l'organisation structurale ont été caractérisées par microscopie électronique (SEM, cryo-SEM) ainsi que par diffusion des rayons X aux grands et petits angles (WAXS/SAXS). Les résultats montrent que le rapport polymère semiconducteur/isolant et les conditions de dopage influencent fortement les propriétés thermoélectriques. Les aérogels P3HT:SPS optimisés (rapport 1:1, porosité 95 %) présentent une conductivité thermique exceptionnellement faible (28 mW.m⁻¹.K⁻¹) tout en maintenant une conductivité électrique de 0,05 S.cm⁻¹. Les cryogels PBFDO:PVDF dopés au PEI (rapport 4:96, porosité >90 %) atteignent 50 mW.m⁻¹.K⁻¹ et 0,25 S.cm⁻¹. Sous une différence de température modérée (11 K), ces matériaux génèrent respectivement jusqu'à 125 nW.cm⁻² (type p) et 100 nW.cm⁻² (type n). Ce travail établit ainsi les mélanges polymériques poreux comme une plateforme prometteuse pour le développement de matériaux thermoélectriques organiques légers et performants.

Mots-clés : Thermoélectricité organique, collecte d'énergie, matériaux poreux conducteurs, mélange de polymères, P3HT, PBFDO, relations structure-propriétés.

Summary

Conjugated polymers offer great potential for organic thermoelectrics, particularly for harvesting low-grade heat in the ambient temperature range. This thesis explores the design of highly porous, thermally insulating and electrically conducting materials. They were obtained through polymer gelation, followed by supercritical drying (aerogels) or freeze-drying (cryogels). Two systems were investigated: p-type fibrillar P3HT:SPS aerogels and n-type channel-like PBFDO:PVDF cryogels. Both were doped directly in the gel state, using molecular dopants such as F4TCNQ, FeCl₃, or Magic Blue for p-type, and L-PEI for n-type. Their morphology and structural organization were characterized by SEM, cryo-SEM, and WAXS/SAXS. The study shows that tuning the polymer ratio and doping conditions strongly impacts thermoelectric properties. Optimized P3HT:SPS aerogels (1:1 ratio, 95% porosity) combined ultralow thermal conductivity (28 mW.m⁻¹.K⁻¹) with electrical conductivity up to 0.05 S.cm⁻¹, while PEI-doped PBFDO:PVDF cryogels (4:96 ratio, >90% porosity) reached 50 mW.m⁻¹.K⁻¹ and 0.25 S.cm⁻¹. Under a modest temperature difference (11 K), these materials delivered power outputs up to 125 nW.cm⁻² for p-type and 100 nW.cm⁻² for n-type. Overall, this work establishes porous polymer blends as promising platforms for lightweight and efficient organic thermoelectric devices.

Keywords: Organic thermoelectrics, energy harvesting, porous conducting materials, polymer blends, porous materials, , P3HT, PBFDO, structure – properties relationship.