

# La thermoélectricité

## Applications et perspectives

par John G. Stockholm

Ingénieur des Arts et métiers, directeur technique de Marvel S.A.

### Résumé

Les origines en 1821 et 1834 ainsi que le développement de la thermoélectricité sont présentés pour la production d'électricité (effet Seebeck) et pour la production de froid (effet Peltier) avec la situation actuelle et les perspectives d'avenir. Les principes et les équations de base sont donnés ainsi que les avantages et les inconvénients. Nous examinons les recherches en cours sur les nouveaux matériaux thermoélectriques et l'influence sur de nouveaux débouchés.

### Origines

Tout commença en 1821 par la découverte de Thomas Seebeck [1]: un apport thermique à la jonction de deux matériaux différents **a** et **b**, conducteurs de l'électricité, crée une différence de potentiel **V**. Ce phénomène est appelé **effet Seebeck** (figure 1). Le coefficient Seebeck  $\alpha$  caractérise les thermocouples et les générateurs thermoélectriques où **V** est la tension en volts,  $T_{\text{chaud}}$  est la température de la jonction chaude, et  $T_{\text{froid}}$  la température de la jonction froide, en Kelvin.

$$\alpha_{ab} = V / (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})$$

L'effet opposé, ou **effet Peltier**, fut découvert par Jean Peltier [2] en 1834. Il est caractérisé par le coefficient Peltier  $\Pi_{ab}$  qui est défini ci-après. Horloger et amateur scientifique, Peltier montre qu'en faisant circuler un courant continu **I** dans une succession de conducteurs différents, il s'établit une différence de température entre les jonctions successives, ce qui produit un transfert de chaleur entre la jonction froide qui absorbe de la chaleur et la jonction chaude qui dégage de la chaleur **q**

$$\Pi_{ab} = q / I$$

Il n'est pas surprenant que les deux phénomènes soient liés. Ce qui est plus remarquable, c'est qu'en 1855, William Thomson (devenu Lord Kelvin) établit non seulement la relation entre les deux phénomènes mais du coup prédit un troisième effet jusqu'alors inconnu, qu'on appela l'**effet Thomson**.

C'est seulement depuis une dizaine d'années qu'on s'intéresse à cet effet pour améliorer les performances des matériaux actuels.

L'effet Thomson [3]  $\tau$  provient de la coexistence du courant **I** et d'un gradient de température  $dT/dx$ . Il produit une quantité de chaleur ou de froid par unité de longueur.

$$\tau = (dq/dx)/(I dT/dx)$$

Thomson obtient alors deux équations qui sont connues comme étant les équations de Kelvin.

$$\Pi_{ab} = \alpha_{ab} T$$

$$\tau_a - \tau_b = T.d\alpha_{ab}/dT$$

où **T** est la température absolue, en Kelvin.

A l'exception de l'utilisation des thermocouples pour la mesure de température, les deux effets Seebeck et Peltier restent sans application pendant plus de 100 ans.

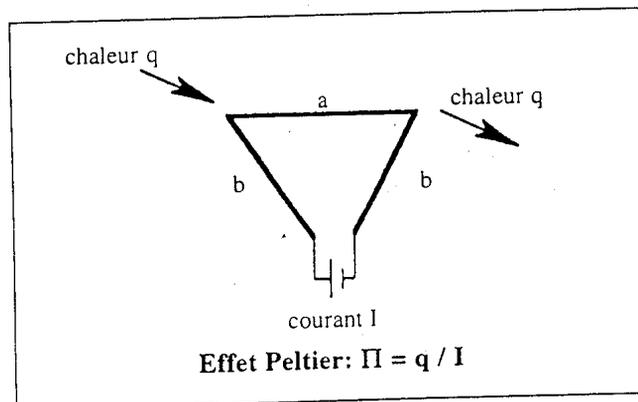
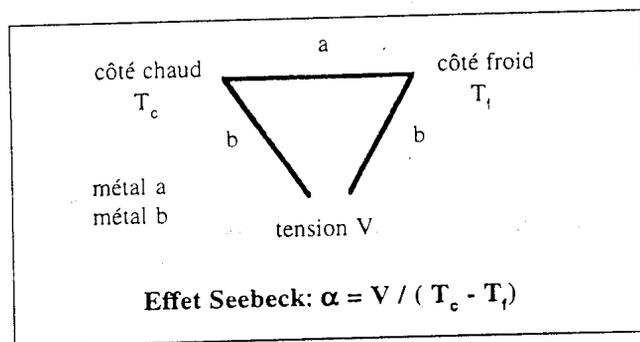


Figure 1  
Effet Seebeck et effet Peltier

## Principes de la thermoélectricité

Les équations qui régissent les phénomènes thermoélectriques sont simples tant pour l'effet pompe à chaleur que pour l'effet production d'électricité. Nous allons utiliser le concept de la boîte noire pour montrer la conservation de l'énergie, puis nous examinerons les échanges thermiques en son intérieur.

### Conservation de l'énergie

Il y a toujours conservation de l'énergie, donc:

Puissance entrante = puissance sortante

$$P_c - P_f - P_e = 0$$

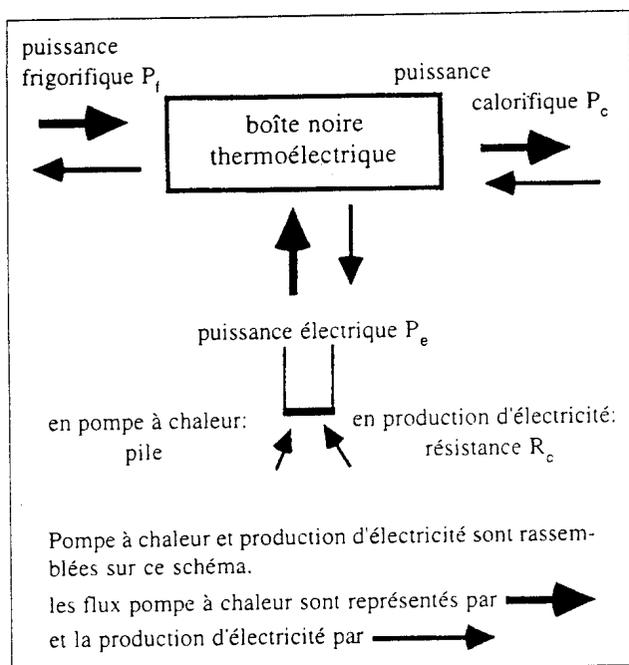


Figure 2

Schéma de la conservation de l'énergie commun à la pompe à chaleur et à la génération d'électricité

### Effet Peltier: pompe à chaleur

Il s'agit d'une pompe à chaleur où il entre de la puissance électrique et du froid (puissance frigorifique) et il sort de la chaleur (puissance calorifique).

$$P_c = P_f + P_e$$

### Effet Seebeck: production d'électricité

Il s'agit d'un générateur d'électricité où il entre de la chaleur et il sort de la puissance électrique et du froid.

$$P_e = P_c - P_f$$

## Caractéristiques des matériaux thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par 3 paramètres  $\alpha$ ,  $\rho$  et  $\lambda$

$\alpha$  : coefficient Seebeck (V/K)

$\rho$  : résistivité électrique ( $\Omega.m$ )

$\lambda$  : conductibilité thermique (W/(m.K))

Il y a toujours deux matériaux, l'un de type **n** (excès d'électrons) l'autre de type **p** (déficit d'électrons). Chaque matériau a ses propres caractéristiques, nous nous intéressons à leur demi-somme.

Ces trois paramètres sont groupés en vue de former avec la température absolue T un nombre sans dimension.

On appelle coefficient de mérite Z:

$$Z = \alpha^2 / (\rho \lambda) K^{-1}$$

Associé à T, on obtient le coefficient ZT qui est sans dimension.

Aujourd'hui les meilleurs matériaux ont un **ZT = 1**.

En production de froid, on parle surtout de Z. A température ambiante, comme T est voisin de 300°K (27°C), on obtient:

$$Z = 3.3.10^{-3} K^{-1}$$

Les paramètres  $\rho$  et  $\lambda$  sont associés au facteur géométrique GF des éléments thermoélectriques.

$GF = S/L$  c'est-à-dire le rapport de la section à la longueur de l'élément thermoélectrique. Ainsi:

la résistance électrique  $R = \rho / GF$

la conductance thermique  $C = \lambda GF$

Les paramètres  $\alpha$ , R et C caractérisent les effets thermoélectriques dans les équations de la thermoélectricité.

## Equations de la thermoélectricité

### Effet Peltier

Trois équations satisfont à la loi de conservation de l'énergie:  $P_c = P_f + P_e$

$$P_f = \alpha \cdot I \cdot T_f - R \cdot I^2 / 2 - C(T_c - T_f)$$

$$P_c = \alpha \cdot I \cdot T_c + R \cdot I^2 / 2 - C(T_c - T_f)$$

$$P_e = \alpha \cdot I (T_c - T_f) + R \cdot I^2 = (P_c - P_f)$$

où:  $\alpha$  = coefficient Seebeck V/K

R = résistance électrique (ohm:  $\Omega$ )

C = conductance thermique W/K

$T_f$  = température absolue de la face froide

$T_c$  = température absolue de la face chaude

I = intensité du courant électrique (continu) (A)

La puissance frigorifique  $P_f$  se compose de trois termes:

- $\alpha \cdot I \cdot T_f$  : c'est la puissance totale produite par l'effet Peltier, proportionnelle au coefficient Seebeck, à l'intensité électrique et à la température absolue de la face froide.

Hélas, deux termes doivent être soustraits du précédent:

- $R \cdot I^2 / 2$  : est l'effet Joule qui se répartit également entre la face froide et la face chaude.
- $C(T_c - T_f)$  : est la chaleur due à la conductance thermique  $C$ , allant du côté chaud au côté froid sous le gradient de température  $(T_c - T_f)$ .

La puissance de froid est la somme algébrique de ces trois termes. Pour situer les ordres de grandeur, l'effet Joule peut représenter 25 % et la conduction thermique 25 % de la puissance totale produite par l'effet Peltier. Nous présenterons plus loin comment ces termes varient.

### Production d'électricité

$$P_c = \alpha \cdot I \cdot T_c - R \cdot I^2 / 2 + C(T_c - T_f)$$

$$P_f = \alpha \cdot I \cdot T_f + R \cdot I^2 / 2 + C(T_c - T_f)$$

$$P_e = P_c - P_f = \alpha \cdot I (T_c - T_f) - R \cdot I^2$$

Le courant électrique (continu) est «freiné» par la résistance électrique du circuit extérieur. On montre que la puissance électrique est maximum lorsque la résistance électrique extérieure  $R_e$  est égale à la résistance interne du générateur  $R$ .

$$I = \alpha \cdot (T_c - T_f) / (R + R_e)$$

La puissance électrique est  $P_e = I^2 \cdot R_e$

### Polarités

Dans la fonction pompe à chaleur, lorsque le matériau de type  $n$  est traversé par un courant, il produit du froid du côté où sort le courant électrique.

Dans la fonction de production d'électricité, le courant électrique circule dans le sens contraire du sens du courant dans la pompe à chaleur, c'est-à-dire qu'au niveau de la jonction froide le courant circule du matériau  $p$  vers le matériau  $n$ .

## Fonctionnement d'une pompe à chaleur thermoélectrique

Nous avons donné au paragraphe sur l'effet Peltier les équations de la thermoélectricité. Le seul terme non linéaire est l'intensité électrique  $I$ . Donc lorsqu'on prend  $I$  comme variable, on a un système d'équations linéaires. Dans un système thermoélectrique, nous connaissons par exemple la température des fluides mais non pas celles

des interfaces du matériau thermoélectrique. On a alors un système linéaire de  $n$  équations à  $n$  inconnues, qu'il est simple de résoudre.

Nous donnons ci-après deux graphiques en 3 D (*figures 3 et 4, planche I en fin de numéro*): l'un montre les variations de la puissance de froid  $P_f$  et l'autre les variations du coefficient de performance COP où

$$\text{COP} = \text{puissance de froid} / \text{puissance électrique}$$

en fonction de 2 paramètres, intensité électrique  $I$  et différence  $\Delta T$  entre les deux faces:

$$\Delta T = T \text{ face chaude} - T \text{ face froide}$$

Ces graphiques représentent les performances d'un module du commerce, ils montrent l'influence de chaque paramètre ( $I$  et  $\Delta T$ ) sur  $P_f$  et le COP. On voit comment, lorsque le courant électrique croît, la puissance de froid croît mais seulement jusqu'à une certaine valeur. Pour ce module la valeur est de 18 A. Au-delà la puissance chute. Le  $\Delta T$  max. est de 67°K à puissance frigorifique nulle. Le COP passe par un maximum pour un courant électrique très faible de 3 A. Ce module doit être alimenté avec un courant électrique dont la valeur est comprise entre la valeur correspondant au COP max. et la valeur correspondant à la puissance frigorifique max., soit 18 A.

## Développement et réalisations de 1910 à 1985

### Période 1910-1925

Il y a eu plusieurs essais pour réaliser des générateurs d'électricité avec les matériaux des thermocouples, mais sans résultat industriel. Altenkirch fut pionnier en ce domaine et fut remarqué par ses brevets.

### Période 1930-1953

Dès 1930, ce sont les progrès dans la physique du solide qui permirent à l'équipe de A.F. Ioffe de l'université de Leningrad de développer des matériaux thermoélectriques semi-conducteurs. C'est seulement en 1957 que pour la première fois on traduit un des ouvrages de Ioffe en anglais: *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling* [3].

La politique de l'URSS freina la transmission des connaissances de Ioffe vers les pays occidentaux. Peu d'ouvrages furent traduits par conséquent, et nous connaissons mal cette période. L'Occident découvrit la thermoélectricité dans les années cinquante.

Pendant la seconde guerre mondiale, les Soviétiques ont utilisé des générateurs bouillottes d'eau pour alimenter leurs émetteurs en campagne. Aux Etats-Unis, avant la guerre, quelques expériences chez Westinghouse et au Massachusetts Institute of Technology (MIT) ont montré qu'on pouvait espérer des rendements en production d'électricité de 5 à 6 %.

## Période 1952-1958

La recherche se situa en Union soviétique avec A.F. Ioffe, aux Etats-Unis avec Westinghouse Corp., Radio Corporation of America (RCA) et avec Minnesota Mining and Manufacturing (3M).

Le Dr Clarence Zener, connu par l'effet Zener et la diode Zener, a commencé à travailler sur les matériaux thermoélectriques dès 1951. En 1957, il prédit des matériaux qui permettraient d'atteindre des rendements en production d'électricité de 60 %...

## Période euphorique de 1958 à 1963

Goldsmid fut un des pionniers; sa thèse de doctorat sur la thermoélectricité fut présentée en 1957. Il était spécialisé dans la réfrigération et a publié deux livres sur le sujet qui sont considérés comme des références [4].

En 1957, la marine américaine annonce son intérêt pour la thermoélectricité, principalement pour la production d'électricité, moins pour la production de froid, et elle subventionne la recherche. Cela a un effet catalyseur, et les grandes sociétés comme RCA, le Battelle Institute, le MIT, Carrier Corp., 3M, Whirlpool et bien d'autres se lancent dans des développements de la thermoélectricité. Une conférence sur la thermoélectricité à Dallas en 1960 attire plus de 500 scientifiques.

L'objectif en production d'électricité était de concurrencer soit le moteur diesel avec générateur tournant, dont le rendement était de l'ordre de 25 %, soit la grosse turbine à vapeur avec générateur tournant ayant un rendement de 40 %. Un générateur thermoélectrique avec un brûleur au propane a seulement atteint un rendement de 4 %.

Le Dr Zener a reconnu par la suite que les chercheurs connaissaient mal les relations entre la conductibilité thermique et la conductibilité électrique dans les semi-conducteurs.

De nombreux matériaux intéressants ont été trouvés mais généralement trop fragiles et présentant de gros problèmes pour les interfaces, par exemple le tellure de germanium.

On peut parler de la «percée qui n'a pas eu lieu». C'est le titre d'un article de Charles Lynch [5] de 1972, qui a décrit remarquablement cette période.

## Période 1963-1970: Désillusion

En 1960, en Amérique, il y avait 100 sociétés actives en thermoélectricité. En 1970, il n'y en avait plus qu'une dizaine. Lynch estime que l'Amérique a dépensé 30 millions de dollars en 5 ans pour s'apercevoir qu'on ne pouvait pas atteindre les objectifs de rendements fixés.

## Période 1970-1985

Pendant cette période, l'intérêt a été porté essentiellement sur le refroidissement par effet Peltier. Dès 1970, une société américaine, Melcor, fabriquait plus de 95 % du matériau thermoélectrique et l'assemblait en modules thermoélectriques. Melcor a été créée en 1959 par des ingénieurs de RCA lorsque cette société décide d'arrêter de fabriquer du matériau thermoélectrique dans son centre de recherches du New Jersey. Les fondateurs ont eu librement accès à tous les dossiers techniques. Ils avaient au départ un énorme potentiel de connaissances scientifique et techniques. Il est intéressant de suivre l'évolution de cette société: elle a régulièrement augmenté son chiffre d'affaires, pour atteindre 15 millions de dollars seulement en 1994. Ce chiffre montre à quel point ce marché est encore faible, bien que cette société fabrique plusieurs millions de modules par an.

Il est intéressant de noter que le prix du module thermoélectrique en dollar courant a régulièrement baissé.

Jusqu'en 1993, il n'y avait que deux fabricants occidentaux, Melcor et Marlow, ce dernier étant spécialisé dans les applications militaires et assemblages comportant une valeur ajoutée.

Depuis 1993 les pays de l'ex-Union soviétique, Russie et Ukraine, commencent à exporter des modules de très bonne qualité, dus à la recherche qu'ils ont développée. De plus, leurs prix sont compétitifs car le coût actuel de leur main d'oeuvre est encore faible.

Par ailleurs, la Chine commence à exporter. Pour le moment la qualité laisse souvent à désirer, mais nous pouvons nous attendre à des progrès rapides.

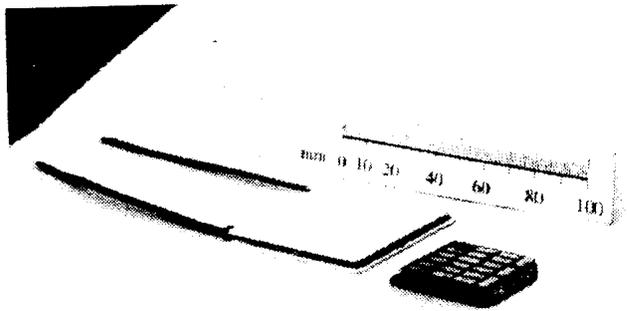
## Technologie

### Matériaux et modules thermoélectriques

La mise en oeuvre du matériau thermoélectrique est délicate. C'est pourquoi des sociétés se sont spécialisées dans la fabrication de modules thermoélectriques facilement utilisables. Il s'agit d'un pré-assemblage de couples thermo-

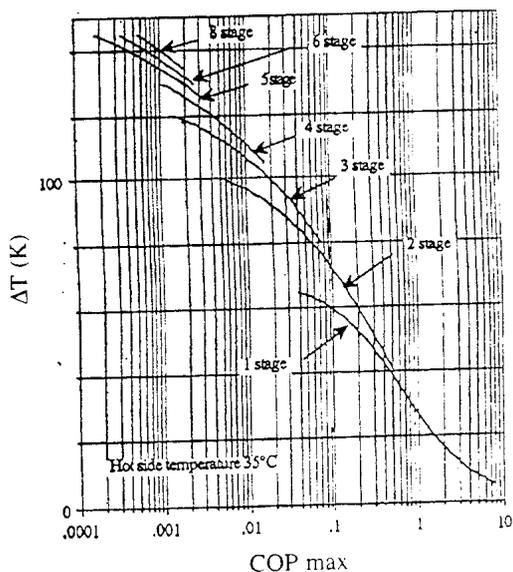
électriques reliés en série électriquement. La majorité des modules d'aujourd'hui comportent une céramique qui contribue à la structure et à l'isolement électrique du circuit électrique par rapport aux échangeurs de chaleur. Voir **figure 5**, la photographie d'un module thermoélectrique ne comportant pas de céramique et d'un module à céramique.

Certains les appellent aussi *éléments Peltier* ou *cellule Peltier*. Nous réservons le mot *élément* pour désigner un morceau de matériau thermoélectrique.



**Figure 5**  
Photographie d'un module avec céramique et d'un module sans céramique

Les matériaux thermoélectriques des modules destinés à produire du froid sont des composés de tellure de bismuth. La différence de température maximale entre les deux faces d'un tel module est de 70°K. ceci à puissance frigorifique nulle (voir **figure 3**). Lorsqu'il faut des écarts plus grands, on utilise des modules assemblés en cascade. La **figure 6** donne les écarts de températures entre les deux faces du module en fonction du nombre d'étages de la cascade et du COP max. On remarquera que le COP max. décroît très rapidement avec le nombre d'étages.



## Intégration de la matière thermoélectrique

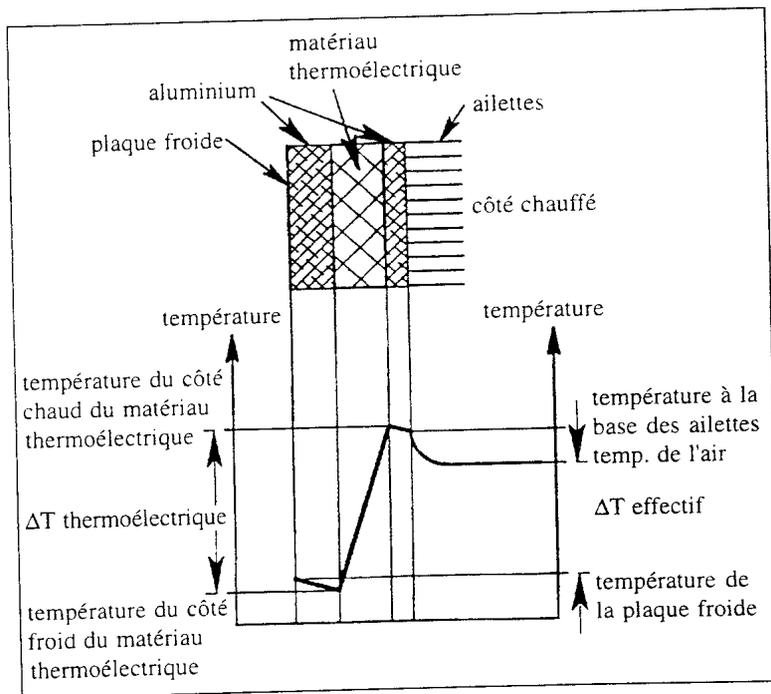
Dans les systèmes à forte puissance, en particulier dans les pompes à chaleur, on peut intégrer la matière thermoélectrique dans les échangeurs thermiques. On utilise alors les échangeurs comme conducteurs de l'électricité pour relier deux éléments thermoélectriques consécutifs n et p.

Dans la production d'électricité, lorsque les températures dépassent 300 °C, les technologies d'assemblage doivent être conçues pour des dilations thermiques élevées. Dans certains cas, chaque élément de matière thermoélectrique comporte son propre système de dilatation.

## Échanges thermiques

On obtient les meilleures performances lorsque l'on réduit au maximum les résistances thermiques, d'une part entre la matière thermoélectrique et le fluide que l'on veut refroidir, et d'autre part entre la matière thermoélectrique et le fluide qu'on est obligé de chauffer.

Le schéma **figure 7** montre les variations de températures à travers le matériau thermoélectrique et de chaque côté jusqu'aux fluides.



**Figure 7**  
Schéma du profil des températures de part et d'autre d'un matériau thermoélectrique

**Figure 6 (ci-contre)**  
ΔT en fonction de COP max. et du nombre d'étages

## Les matériaux thermoélectriques actuels

### Production de froid

Lorsque la température est comprise entre  $-50\text{ °C}$  et  $150\text{ °C}$ , le matériau «universel» est un tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dopé n et p. Il a été mis au point à la fin des années cinquante avec un  $Z = 2,50 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ , et depuis il a relativement peu évolué. Le contrôle de la qualité a permis d'améliorer sa fabrication. On obtient industriellement  $Z = 2,75 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ , et en laboratoire  $Z = 3,0 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ .

Pour les plus basses températures, on utilise le couple bismuth-antimoine ( $\text{BiSb}$ ).

### Production d'électricité

Lorsqu'il s'agit d'utiliser des calories basse température, c'est-à-dire à moins de  $300\text{ °C}$ , on utilise des modules thermoélectriques ressemblant à ceux utilisés pour la production de froid. On obtient des rendements énergétiques de l'ordre de 3 %.

Pour la gamme de températures allant jusqu'à  $450\text{ °C}$ , on utilise alors le tellure de plomb ( $\text{PbTe}$ ) avec des rendements de 5 à 6 %.

Pour des petites puissances, on a utilisé le disiliciure de fer, mais sans jamais aboutir à des séries considérables. Il convient jusqu'à  $800\text{ °C}$ . Il est séduisant car il peut être placé directement dans une flamme oxydante, mais son rendement est très faible, de l'ordre de 1 %.

Pour les hautes températures ( $1000\text{ °C}$ ), on utilise le siliciure de germanium ( $\text{SiGe}$ ), avec une source thermique de plutonium. L'application se situe dans l'espace et pour des générateurs placés au fond des mers. Cette technique est très onéreuse.

## Avantages et inconvénients de la thermoélectricité

La thermoélectricité n'est pas un procédé universel, comme certains le souhaiteraient. Il est séduisant par son statisme et par conséquent sa fiabilité; malheureusement ses performances laissent aujourd'hui beaucoup à désirer.

### Avantages

- statisme;
- fiabilité;

- modularité (juxtaposition des mêmes pièces);
- réglage continu des puissances en variant le courant électrique en pompe à chaleur;
- passage de la fonction production de froid à la fonction chauffage par inversion du courant électrique;
- absence de CFC;
- silence.

### Inconvénients

Fonction pompe à chaleur:

- consomme environ 3 fois plus d'électricité qu'un système à compression de fluide;
- coût plus élevé au watt de froid qu'un système à compression de fluide;
- plus volumineux et plus lourd en général qu'un système à compression de fluide.

En production d'électricité, il faut beaucoup de puissance thermique. Les rendements vont de 1 % pour  $\text{FeSi}_2$  à 7 ou 8 % pour le  $\text{SiGe}$ .

### Domaines où la thermoélectricité est valable

Pour que l'application soit valable, il faut qu'un ou plusieurs de ses avantages justifient son utilisation.

La thermoélectricité règne lorsqu'il s'agit de produire moins de 50 W de froid. Tous les appareils électroniques nécessitant une petite source de froid utilisent la thermoélectricité. Il existe un très grand nombre d'applications.

Un avantage est l'absence de CFC. L'accord de Montréal a décidé qu'à partir de janvier 1995 on ne fabriquerait plus les CFC, mais seulement des substituts qui sont moins dangereux pour la couche d'ozone. Cela crée un intérêt considérable pour la thermoélectricité.

En production de froid, sa limite économique supérieure se situe vers 300 W. Au-delà, elle ne peut être envisagée que pour des applications très spéciales: la seule qui existe aujourd'hui concerne les sous-marins, où il faut une discrétion acoustique.

Le conditionnement d'air pour les avions au sol est en développement. Un prototype fonctionne dans l'Utah aux Etats-Unis.

Nous pensons que le conditionnement d'air des cabines de conduite des trains et métros peut être une application. Les avantages étant la fiabilité, l'absence de bruit et l'absence de CFC.

## La thermoélectricité en 1995

Le marché mondial des modules thermoélectriques est estimé à 30 millions de dollars (150 millions de francs)

Le plus grand marché correspond aux équipements de tous les appareils scientifiques. Nous citons :

- télescope;
- déshumidificateur de gaz;
- spectrophotomètre;
- analyseurs (aminoacides, et bien d'autres produits);
- chambre de croissance de cristaux de neige pour le spatial;
- détecteurs infrarouge;
- refroidisseur de liquide pour photographie;
- étuve refroidie;
- stabilisation en température des diodes laser;
- appareils PCR (*polymerase chain reaction*) pour reproduire de l'ADN.

Nous estimons aujourd'hui que les modules thermoélectriques qui sont installés dans ces appareils représentent 50 % en valeur des modules fabriqués.

Les plus grandes séries seraient pour:

- diodes laser: 30 000 par an;
  - refroidisseurs pour détecteurs infrarouge: 4000 par an.
- Il s'agit de modules à 4 étages à haute valeur ajoutée.

Depuis quelques années est apparu le marché des petits réfrigérateurs portatifs. On en fabrique à travers le monde plus d'un million par an. Chacun contient un module thermoélectrique de 40x40 mm qui fonctionne sous 12 volts et produit environ 15 W de froid.

Un nouveau marché se dessine à l'horizon, c'est celui des refroidisseurs d'eau potable. Le marché est très faible en France actuellement; par contre outre-Atlantique il est énorme, il serait de centaines de milliers d'unités par an.

La croissance annuelle moyenne de la production mondiale de modules thermoélectriques est estimée à 25 %.

## Refroidissement de forte puissance

Il s'agit des puissances supérieures au kW de froid.

Dès le début, la marine américaine a été attirée par de grands systèmes. Les raisons principales étant l'absence de bruit, l'absence de CFC et la fiabilité.

Pour les grands systèmes il y a deux technologies:

### Technologie avec des modules thermoélectriques

RCA a fabriqué, au début des années soixante, une unité de 30 kW pour la marine américaine [6].

L'exemple le plus intéressant est celui de Carrier Corp. qui, vers 1965, a réalisé la climatisation de 30 bureaux par thermoélectricité, la puissance de chaque unité étant de 1,5 kW de froid et 1,8 kW de chaud. Les calories étaient rejetées dans un circuit d'eau.

Récemment, la société américaine Jetway a développé une unité de 50 kW de froid pour climatiser les avions au sol. L'unité fonctionne mais n'a pas encore été commercialisée.

### Technologie avec les éléments thermoélectriques intégrés dans les échangeurs

Cette technologie a d'abord été développée par Westinghouse Corp. et par Borg Warner, mais ce dernier a eu des problèmes majeurs et n'a jamais pu industrialiser.

Vers 1970, ASEA réalise la climatisation pour une voiture des chemins de fer suédois. Après deux ans, les installations ont été enlevées. Les conclusions des essais n'ont pas été publiées, il semblerait qu'il y ait eu des problèmes de fiabilité.

En 1973, Air Industrie, qui fournissait la majorité du matériel de climatisation à la SNCF, développe en collaboration étroite avec celle-ci une unité prototype de climatisation pour une voiture Corail. La réalisation prototype de laboratoire installée à bord d'une voiture Corail fonctionna de 1977 à 1981 et une unité de conception industrielle fonctionna à partir de 1981 pendant plus de 10 ans sans une défaillance de la partie thermoélectrique.

La marine américaine confia à Westinghouse, dès 1976, la réalisation d'une unité thermoélectrique pour climatiser l'air à bord d'un sous-marin diesel, banc d'essais de leurs nouveaux équipements, le USS Dolphin. La technologie prônée par Westinghouse avait comme conséquence de mettre l'eau sous tension. Ainsi, il n'y avait pas de frein thermique provenant d'un isolement électrique entre le circuit électrique et l'eau. En théorie le système était optimisé en performance, mais les courants parasites dans l'eau ont créé une énorme machine d'hydrolyse de l'eau, malgré une limitation de la tension à quelques volts, ce qui est une aberration pour des puissances de dizaines de kW. Le système a été abandonné pour des raisons de manque de fiabilité.

La marine française confia à Air Industrie le développement d'une unité thermoélectrique de grande puissance pour produire de l'eau froide pour une application sous-marine. Un prototype de 15 kW de froid fut réalisé en 1984 et fut l'objet d'essais d'endurance pendant plus de 5 ans à quai. Des unités furent ensuite fabriquées et embarquées. A notre connaissance, elles donnent satisfaction.

### Recherche de matériaux plus performants

Le marché actuel de production de froid thermoélectrique utilise des matériaux dont le coefficient de mérite est entre 2,5 et  $2,75 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Une augmentation du  $Z$  se traduit, à consommation électrique constante, par une augmentation à peu près proportionnelle de la puissance de froid.

## Matériaux pour le froid

Depuis 1985, les Prs Scherrer, de l'École des Mines de Nancy, et leur équipe étudient le tellure de bismuth. Ils sont devenus les premiers spécialistes au monde en tellure de bismuth. Ils ont développé un procédé de fabrication dit THM (*travelling heater method*) qui permet de produire des lingots d'une qualité constante, ce qui n'est pas le cas avec les procédés Bridgeman et par fusion de zone. Ils produisent du matériau avec un  $Z = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Ils ont été les premiers à montrer que la limite supérieure du  $Z$  pour le composé tellure de bismuth est  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Plusieurs voies sont exploitées actuellement:

- Dresselhaus et Hicks, au MIT, avec un financement de la marine américaine, étudient les super-réseaux et l'effet des puits quantiques. Les études théoriques ont montré qu'avec des couches minces de plusieurs nanomètres (dizaines d'angström) d'épaisseur, on pourrait atteindre des  $ZT$  supérieurs à 5. Les premiers essais sont encourageants mais nous sommes très loin d'une fabrication industrielle.
- Caillat et Fleurial (tous deux anciens élèves des Scherrer), au JPL (Jet Propulsion Laboratory, situé à Pasadena, Californie), étudient systématiquement les skutterudites, structures cristallines trouvées dans un minerai, le skutterud, en Norvège. La formule générale est  $(\text{Fe,Co,Ni})\text{As}_3$ . Les premiers résultats sont encourageants. Dans ce cas, il s'agit d'un matériau massif et non plus en couche mince.
- Scherrer, à l'École des Mines de Nancy, étudie des matériaux thermoélectriques en couches minces en cherchant à comprendre les mécanismes de base.

## Matériaux pour la production d'électricité

Caillat et Fleurial, au JPL, auraient un contrat de l'industrie automobile américaine pour étudier de nouveaux matériaux. L'application visée est de remplacer les alternateurs actuels par des générateurs thermoélectriques fonctionnant sur les gaz d'échappement, permettant ainsi une récupération d'énergie.

## Conclusions

La thermoélectricité a été pendant longtemps une curiosité limitée à des applications de faibles puissances. Depuis quelques années, grâce aux progrès dans la connaissance de la physique du solide, elle obtient ses titres de noblesse. En effet, elle devient une science à part entière, tant du point de vue des matériaux que du point de vue technique d'utilisation avec les calculs d'optimisation, et tant du point de vue de la recherche fondamentale que de la science des matériaux thermoélectriques et des possibilités d'utilisation.

La France d'abord avec la climatisation d'une voiture Corail qui a fonctionné plus de 10 ans sans panne thermoélectrique a montré la fiabilité des grands systèmes, puis nous avons été le premier pays à avoir en service une unité marine de grande puissance. Nous avons un potentiel dans le domaine des matériaux au sein de l'École des Mines de Nancy et un potentiel technique pour les réalisations.

Il nous reste à souhaiter des moyens financiers pour développer cette industrie, car d'autres pays, Etats-Unis, Japon, Ukraine, cherchent à en diversifier les débouchés. Le marché est en croissance régulière et nous pensons que la percée qui n'a pas eu lieu dans les années soixante se profile à l'horizon 2000. La thermoélectricité est destinée à remplacer bien d'autres procédés.

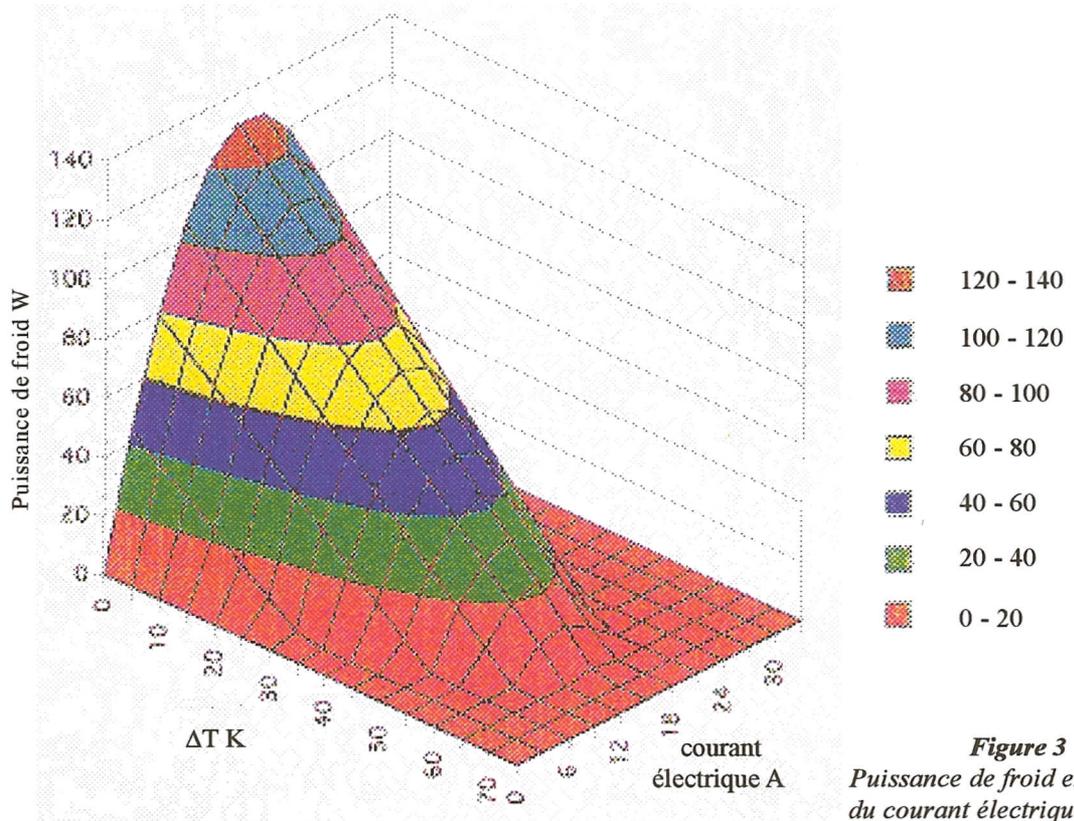
## Bibliographie

- 1 SEEBECK T., *Prussian Acad. Sci. Reports*, 1822-1823.
- 2 PELTIER J., Nouvelles expériences sur la calorité des courants électriques, *C.A. Ann. chim. phys.*, 1834, (42), 371.
- 3 IOFFE A.F., *Semiconductor thermoelements and thermo-electric cooling*, Ed. Infosearch, London, 1957.
- 4 GOLDSMID H.J., *Thermoelectric refrigeration*, Ed. Temple Press books, London, 1964.
- 5 LYNCH C.T., Thermoelectricity: The breakthrough that never came, *7 Even (MIT Press)*, 1972, 48-57.
- 6 CROUTHAMEL M.S., PANAS J.F., SHELPUK B., Nine ton thermoelectric air-conditioning system, ASHRAE Semiannual meeting, New Orleans, Florida, 1964.

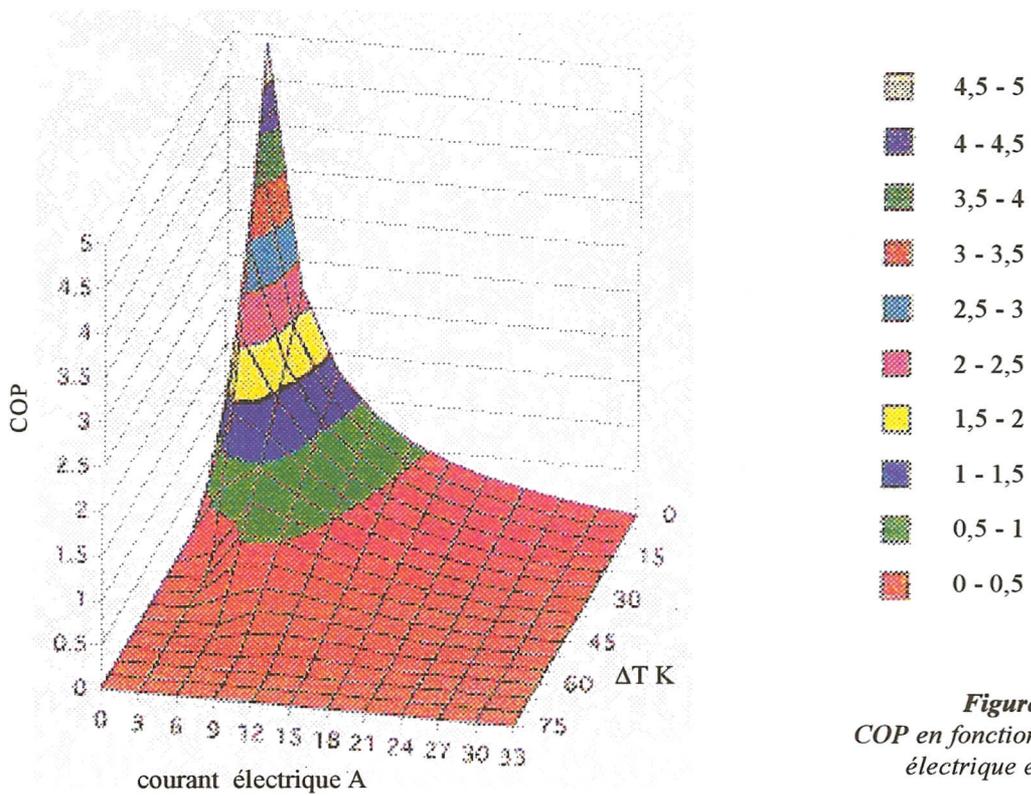
**John Stockholm**

11 rue Joachim du Bellay, Marsinval, 78540 Vernouillet.

Module thermoélectrique Melcor CP2-127-06



**Figure 3**  
Puissance de froid en fonction du courant électrique et de  $\Delta T$



**Figure 4**  
COP en fonction du courant électrique et de  $\Delta T$