



## Synthèse et cristallographie de matériaux pour la conversion de l'énergie : sulfures et oxysulfures de cuivre pour la thermoélectricité

Thèse en codirection entre Pierric Lemoine (CR CNRS) et Carmelo Prestipino (CR CNRS) sur un contrat doctoral de l'université de Rennes 1 (2021-2024)

Mots clés : Chimie et physique du solide ; Cristallographie ; Analyses thermiques ; Diffraction ; Grands instruments ; Thermoélectricité

La génération d'électricité à partir de chaleur perdue par le biais de dispositifs de conversion thermoélectrique s'affirme comme une source d'énergie alternative prometteuse pour le futur. Dans ce contexte la conception de nouveaux matériaux thermoélectriques de haute performance, à faible coût et non toxiques constitue un enjeu technologique majeur. Depuis quelques années, les sulfures de cuivre à structure complexe sont considérés comme les matériaux thermoélectriques les plus prometteurs pour remplacer les meilleurs matériaux actuels dérivés du binaire  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .<sup>1</sup> En effet, ces matériaux peuvent être préparés en grande quantité, sont généralement formés d'éléments non toxiques, non stratégiques et peu chers. Bien que certains de ces matériaux présentent intrinsèquement des propriétés intéressantes, l'optimisation de celles-ci, par le jeu de substitutions chimiques ou l'utilisation de paramètres de synthèse variés, requiert la compréhension des relations reliant la structure aux propriétés.<sup>2</sup> Cette compréhension nécessite une connaissance approfondie des caractéristiques structurales et microstructurales de ces matériaux. Compte-tenu de la complexité des structures cristallographiques et des microstructures rencontrées dans ces matériaux, ces études nécessitent la combinaison de techniques de caractérisation complémentaires telles que la diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons.

À ces caractérisations structurales, l'étude de la stabilité chimique en température de ces phases est également un paramètre important à prendre en compte en vue de futures applications. De ce point de vue, les sulfures de cuivre sont des matériaux dont la limite d'utilisation en température est limitée à 700 K - 800 K sous peine de voir leurs propriétés se détériorer.<sup>3</sup> Cette température limite pourrait être augmentée par l'incorporation d'oxygène dans les matériaux conduisant alors à la formation d'oxysulfures. En effet, la forte hybridation des orbitales de valence de l'oxygène et du soufre permettent d'améliorer la stabilité chimique de ces matériaux. De plus, cette mixité anionique permettrait de moduler les propriétés électriques des matériaux, en rendant possible le contrôle de la largeur du "band gap", et donc ouvrant des perspectives vers le photovoltaïque ou le water-splitting.<sup>4</sup>

Les oxysulfures sont à l'heure actuelle très peu étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques à l'exception de ceux contenant du bismuth tels que  $\text{BiCuOS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{OS}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$  ou  $\text{LaOPbBiS}_3$ .<sup>5</sup> Il semble donc intéressant d'étudier les propriétés de ces matériaux pour plusieurs raisons : (i) augmenter la température limite d'utilisation en améliorant la stabilité en température, (ii) moduler les propriétés électriques en jouant sur le niveau d'ordre et de substitution entre l'oxygène et le soufre, (iii) développer une nouvelle famille de matériaux thermoélectriques sans bismuth.

Dans ce cadre, une thèse de chimie du solide (contrat doctoral de l'université de Rennes 1) portant sur les matériaux pour l'énergie et plus spécifiquement sur les sulfures et oxysulfures à propriétés thermoélectriques va débiter au sein de l'équipe CSM de l'ISCR.<sup>6</sup> Le sujet s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire CRISMAT de Caen sur l'étude structurale approfondie de sulfures de cuivre thermoélectriques par l'utilisation complémentaire de différentes techniques d'analyses incluant les grands instruments. Dans cette thèse seront réalisées (i) l'étude des structures cristallographiques et la relation structure-propriétés de sulfures de cuivre thermoélectriques à structure complexe et (ii) l'exploration de la substitution des atomes de soufre par de l'oxygène dans ces matériaux dans l'objectif de développer une nouvelle famille de matériaux thermoélectriques sans bismuth présentant une meilleure stabilité en température. Les synthèses des échantillons d'oxysulfures seront réalisées en tube scellé à partir de précurseurs élémentaires ou binaires, ou par hydrosulfuration/oxydation contrôlée, à l'aide des appareils présents au laboratoire. Les études structurales et microstructurales seront réalisées par l'utilisation de techniques de caractérisation complémentaires (incluant les grands instruments) de par leur sensibilité et/ou leur échelle : diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons sur poudre et monocristal, techniques spectroscopiques variées, ... La stabilité thermique sera étudiée à la fois au laboratoire par calorimétrie et thermodiffraction et sur grands instruments pour les analyses *in situ*. Les propriétés thermoélectriques seront quant à elles étudiées dans le cadre de la collaboration existante depuis 2014 entre l'équipe CSM et le laboratoire CRISMAT de Caen.

Le candidat devra être titulaire d'un master (ou équivalent) en science/chimie des matériaux. Il devra être motivé par la recherche fondamentale, organisé, méticuleux et intéressé par la chimie du solide et les techniques de caractérisations structurales. Une attention particulière sera portée aux étudiant(e)s ayant déjà une expérience des grands instruments et/ou des matériaux thermoélectriques. Une expérience en codage (Python, C, Fortran) serait également appréciée.

Cette thèse en sciences des matériaux débutera en octobre 2021 à l'Institut des Sciences Chimiques de l'université de Rennes 1. Les candidats intéressés doivent déposer leur candidature (lettre de motivation, CV, copie de leur diplôme le plus élevé et du relevé de notes correspondant, lettres de recommandations, ...) via le site de l'école doctorale 3M <https://theses.doctorat-bretagneoire.fr/3m>.

## Candidatures ouvertes jusqu'au 28/05/2021

### Contacts :

[Pierric.Lemoine@univ-rennes1.fr](mailto:Pierric.Lemoine@univ-rennes1.fr)

[Carmelo.Prestipino@univ-rennes1.fr](mailto:Carmelo.Prestipino@univ-rennes1.fr)

[1] S. Hébert *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, 28, 013001 ; K. Suekuni, T. Takabatake, *APL Mater.* **2016**, 4, 104503 ; A.V. Powell, *J. Appl. Phys.* **2019**, 126, 100901 ; A.V. Powell, "High-performance sulfide thermoelectric materials" in *Thermoelectric Energy Conversion* **2021**, pp. 183-196.

[2] G. Guélou *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 773 ; K. Suekuni *et al.*, "Synthetic minerals tetrahedrites and colusites for thermoelectric power generation" in *Thermoelectric Energy Conversion* **2021**, pp. 197-216.

[3] T. Barbier *et al.*, *J. Alloys Compd.* **2015**, 634, 253 ; V. Pavan Kumar *et al.*, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 2174 ; P. Lemoine *et al.*, *J. Solid State Chem.* **2017**, 247, 83 ; P. Lemoine *et al.*, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 830 ; L. Paradis-Fortin *et al.*, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 8993.

[4] E.A. Bondarenko *et al.*, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1702387 ; Q. Wang *et al.*, *Nature Mater.* **2019**, 18, 827.

[5] D. Berthebaud *et al.*, *J. Solid State Chem.* **2016**, 237, 292 ; J.B. Labégorre *et al.*, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 1085 ; S. Azam *et al.*, *J. Electron. Mater.* **2018**, 47, 2513 ; R. Zhang *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 14986 ; S. Nayak *et al.*, *J. Alloys Compd.* **2020**, 814, 152137

[6] <https://iscr.univ-rennes1.fr/csm-research>