**Titre**

*Nouveaux matériaux thermoélectriques à hautes performances*

**Descriptif du projet**

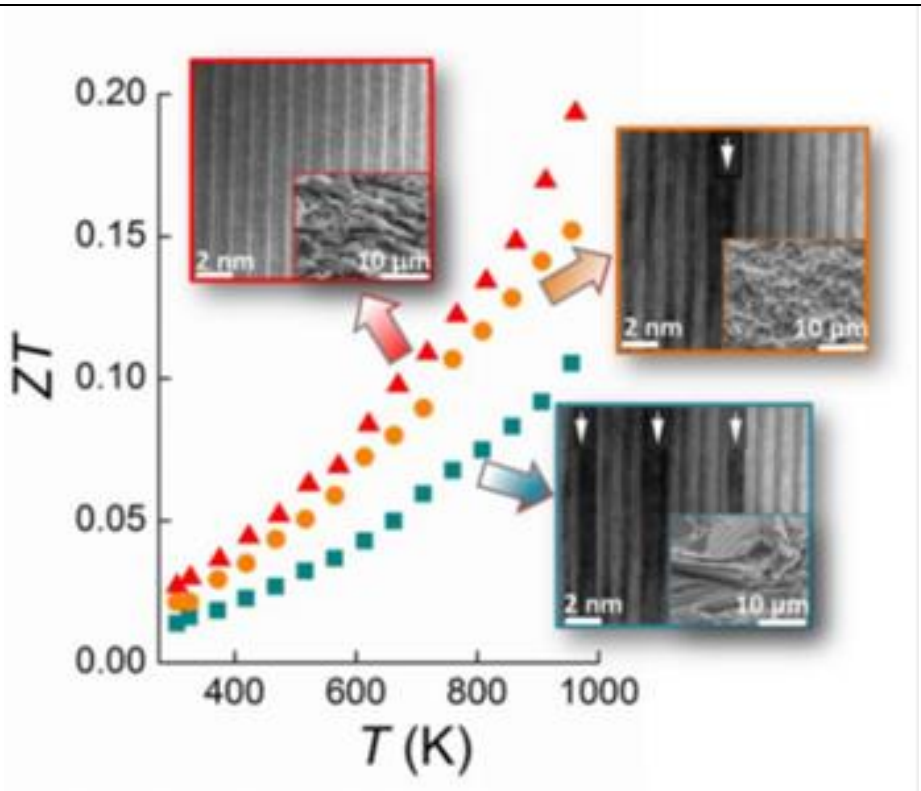
Ce projet consiste à optimiser les propriétés thermoélectriques de matériaux à base de soufre. Les matériaux thermoélectriques transforment directement la chaleur en électricité, et ont donc le potentiel de réduire l'empreinte carbone de nombreux procédés industriels.

**Contexte**

Dans les procédés de production industriel, 2/3 de l'énergie utilisée est perdue dans sous forme de chaleur qui n'est pas exploitée. L'utilisation de module thermoélectrique pourrait permettre de récupérer cette énergie perdue et de la convertir en courant électrique. Il est donc nécessaire de développer des matériaux thermoélectriques efficaces qui soient constitués d'éléments non-toxiques et abondants.
Les partenaires impliqués dans ce projet sont le laboratoire de cristallographie et de science des matériaux de Caen (CRISMAT, UMR CNRS 6508) et le groupe Energy Technology Research Institute du National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) de Tsukuba.
Ce projet porte sur l'étude de matériaux chalcogénures thermoélectriques haute performance à structures en couches avec diffusion efficace des phonons. Les matériaux étudiés sont des misfits de soufre dont le désordre structural contribue à la diffusion des phonons et donc à la diminution de la conductivité thermique, une faible conductivité thermique étant l'un des facteurs important qui contribue à l'efficacité d'un matériau thermoélectrique.
L'efficacité de la conversion d'énergie d'un matériau thermoélectrique est estimée par sa figure de mérite ($ZT=S^2/(\rho * \kappa)$), avec S coefficient Seebeck, ρ la résistivité électrique et κ la conductivité thermique. Ces propriétés sont étroitement interdépendantes, rendant l'amélioration du ZT difficile, et par conséquent le nombre de matériaux avec une ZT pouvant atteindre des valeurs supérieures à l'unité restent rares, en particulier ceux qui utilisent des éléments peu coûteux et abondants. On peut s'attendre à trouver des matériaux haute performance thermoélectrique parmi ceux possédant une faible conductivité thermique intrinsèque. Ceci est habituellement trouvé dans les structures complexes, c'est pourquoi pour ce projet le choix du matériau s'est porté sur des composés à structures en couches incommensurables, les misfits de soufre $(LaS)_{1.14}(TS_2)$ (T = Cr, Nb).

**Résultats intermédiaires**

Les matériaux $[(LaS)_x]_{1.14}(TS2)$ (T = Cr, Nb).ont été synthétisés par l'équipe japonaise du groupe de M. Ohta, en faisant varier différent paramètres tels que le procédé de synthèse et le taux de lanthane (La) inséré dans la structure, afin de modifier les caractéristiques structurales et électroniques des matériaux dans le but d'optimiser les propriétés thermoélectriques. Ensuite ces matériaux ont été observés à l'aide d'un microscope à transmission électronique au laboratoire CRISMAT de Caen afin d'aller voir à l'échelle nanométrique les changements structuraux induits par le mode de synthèse et la composition sur les propriétés thermoélectriques. Ces observations ont permis de montrer que l'amélioration des propriétés thermoélectriques était dépendante du contrôle de l'empilement des couches (LaS) et $(TS_2)$ des misfits de soufre $(LaS)_{1.14}(TS_2)$ (T = Cr, Nb). (voir figiure ci-dessous)




Suite à la publication en 2014 du premier article en collaboration entre les 2 groupes “P. Jood et al., Microstructure control and thermoelectric properties of the misfit layered sulfides (LaS)1+mTS2 (T = Cr, Nb) : the natural superlattice systems, Chemistry of Materials, 2014, 26 (8), pp 2684–2692”, la subvention de Campus France PHC Sakura a permis à un premier membre du CRISMAT, O. Lebedev, d’effectué une visite en mai 2015 à l’AIST de Tsukuba, afin de donner des séminaires de microscopie électronique. A la suite de ces discussions, de nouvelles analyses en microscopie électronique et en diffraction des rayons-X effectuées au CRISMAT à Caen, ont permis de finaliser un nouvel article publié dans la revue Chemistry of Materials: “Non-stoichiometry induced structural ordering and thermoelectric property tuning in misfit layered sulfide [(LaS)x]1.14NbS2” 2015, *27* (22), pp 7719–7728. Ces résultats ont été présentés mi-octobre 2015 à Caen par les membres du groupe de M. Ohta dans le cadre d’un workshop du Groupement de recherche de thermoélectricité (GDR) réunissant les principaux laboratoires français de cette spécialité.

De Juillet à Septembre 2015, R. Lefèvre, doctorant au laboratoire CRISMAT, a effectué une visite à Tsukuba, ou il a eu l’opportunité de présenter ces travaux de thèse en cours aux membres del’AIST lors d’un séminaire intitulé “Crystallographic and thermoelectric studies on chalcogenide systems”. Durant ce séjour, il a travaillé en laboratoire sur la synthèse et mise en forme de matériaux chalcogénures pour la thermoélectricité en collaboration avec le National Institute for Materials Science (NIMS) également situé à Tsukuba. Ce séjour a été bénéfique pour s’ouvrir à une nouvelle collaboration entre l’AIST, le CRISMAT et le NIMS sur la thématique des matériaux chalcogénures thermoélectriques.

En Novembre 2015, D. Berthebaud a effectuéune visite au Japon, afin de présenter ces travaux sur les nouveaux matériaux chalcogénures dans le cadre d’un workshop Thermoélectricité. Cette visite a été également l’opportunité de discuter des futurs projets entre les 2 équipes, notamment la publication future des résultats obtenus par R. Lefèvre durant son séjour estivale ainsi que des demandes de temps de faisceaux sur grands instruments en 2016 (synchrotrons ESRF Grenoble et SPRING-8 Japon) pour une étude structurale avancée de nos matériaux.

**<u>Résultats escomptés et retombées attendues</u>**

Les études en cours ont déjà permis d’améliorer les propriétés de ces composés et de mettre en évidence les différences structurales responsables de l’amélioration de ces propriétés.

Ces résultats ont permis de publier deux articles dans une revue à haut facteurs d’impact Chemistry of Materials, et ont été présentés dans des conférences internationales.

Cette coopération a déjà permis d’élargir la collaboration à un second laboratoire japonais, le National Institute for Materials Science (NIMS) de Tsukuba, et des échanges d’étudiants et de chercheurs sont déjà prévu en 2017 entre le laboratoire CRISMAT de Caen et les deux laboratoires japonais.