

NANOPARTICULES DE CONDUCTEURS MOLÉCULAIRES : CROISSANCE CONTRÔLÉE, ÉTUDES PHYSIQUES ET APPLICATIONS THERMOÉLECTRIQUES

Laboratoire de Chimie de Coordination LCC-CNRS, Directeur : Azzedine Bousseksou.
Equipe « Molécules et Matériaux » (responsable : D. de Caro, Professeur Université Paul Sabatier de Toulouse)

Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Directeur : Carlo Sirtori
Equipe « Spectroscopie de Quasi-Particules » (responsable : A. Sacuto, Professeur Université Paris-Diderot)

Directeurs de thèse :

Christophe Faulmann (DR CNRS) et Maximilien Cazayous/Alain Sacuto (PR Paris 7)

COORDONNÉES : christophe.faulmann@lcc-toulouse.fr (05-61-33-31-21)
alain.sacuto@univ-paris-diderot.fr (01-57-27-62-36)

DESCRIPTIF DU SUJET PROPOSÉ

De nos jours, les conducteurs moléculaires (dérivés de la famille des tétrathiafulvalènes TTF, fig. 1) et les polymères conducteurs (dérivés de l'entité $\text{Ni}[\text{C}_2\text{S}_4]$) connaissent un grand engouement puisqu'ils constituent, du fait de leur faible densité et de leur synthèse relativement aisée, une alternative intéressante aux conducteurs massifs pour des dispositifs de future génération (transistors à effet de champ, diodes électroluminescentes, capteurs chimiques ou électrochimiques, modules thermoélectriques).

Cependant, leur intégration dans un dispositif nécessite une mise en forme préalable, voire une nanostructuration. Par ailleurs, même si les propriétés physiques des conducteurs moléculaires ont été largement explorées sous leur forme massive, celles des nanoparticules n'en sont qu'à leurs balbutiements.

L'équipe du LCC a récemment développé une méthode simple de préparation de nanoparticules de conducteurs/supraconducteurs moléculaires ou de polymères conducteurs grâce à l'ajout, au moment de la croissance du matériau, d'une entité amphiphile neutre ou ionique [1]. Cependant, dans certains cas, et notamment pour les systèmes les plus prometteurs en termes d'études physiques fondamentales et/ou d'applications, les nanoparticules obtenues ne présentent pas toujours une taille, une morphologie ou un état de dispersion bien contrôlés.

Cette thèse se déclinera en deux parties.

Dans la première partie, il s'agira d'élaborer des nanoparticules (de taille et de morphologie contrôlées) de supraconducteurs de la famille $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ (X = anion inorganique ou dérivé d'un complexe de coordination) pour lesquels la température critique se situe entre 7 et 15 K (fig. 1). La croissance contrôlée de ces supraconducteurs moléculaires sera réalisée à l'aide de structurants tels que des molécules amphiphiles neutres ou zwitterioniques portant une longue chaîne carbonée saturée ou insaturée (fig. 1). La caractérisation de base de ces nanoparticules sera assurée par les spectroscopies infrarouge, UV-visible et de photoélectrons (XPS) ainsi que par les techniques de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à transmission ou à force atomique. Les études approfondies par spectroscopie Raman seront réalisées dans l'équipe du professeur Alain Sacuto. La spectroscopie Raman de vibration permettra de vérifier la qualité structurale des nanoparticules et d'obtenir des informations

sur leur morphologie. En outre, la spectroscopie Raman électronique constituera une aide précieuse pour l'analyse de la phase supraconductrice et notamment l'étude du gap supraconducteur (énergie, symétrie).

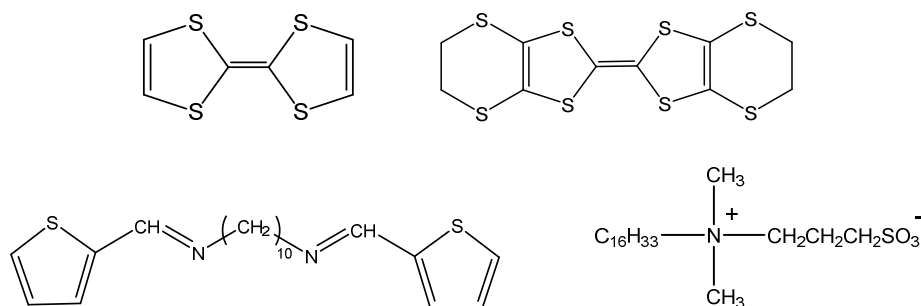


Fig. 1 : Formules moléculaires de TTF et de BEDT-TTF (en haut). Exemples de molécules amphiphiles (neutre et zwitterionique, en bas)

La recherche de nouvelles sources d'énergie non polluantes est un enjeu majeur pour notre société. Une grande partie de l'énergie actuellement produite est perdue sous forme de chaleur. La récupération de cette énergie thermique au moyen de modules thermoélectriques apparaît à ce jour comme une voie prometteuse. Pour des applications à température ambiante, le matériau thermoélectrique le plus classiquement utilisé est Bi_2Te_3 , un matériau toxique dont les constituants sont peu abondants et donc chers. L'obtention de matériaux thermoélectriques performants, non toxiques, à faible coût de production est la clé qui permettra à ces matériaux de trouver leur place sur le marché. Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par un facteur de mérite ZT tel que $ZT = \sigma S^2 T / \lambda$ avec λ la conductivité électrique, σ la conductibilité thermique et S le coefficient Seebeck. Les conducteurs moléculaires peuvent présenter des coefficients Seebeck de valeurs comparables à celles de semi-conducteurs inorganiques et sont donc des candidats potentiels pour la thermoélectricité. Par ailleurs, s'ils sont élaborés sous forme de nano-objets, ils pourraient posséder des coefficients Seebeck exaltés par rapport à ceux du matériau massif.

Les polymères conducteurs dérivés de l'entité $\text{Ni}[\text{C}_2\text{S}_4]$ sont de synthèse relativement aisée et sont connus pour leur grande stabilité à l'air, à la lumière et à l'humidité. Leurs performances dans le domaine de la thermoélectricité ont déjà été évaluées sous leur forme massive [2]. Cependant, tout reste à faire pour ces mêmes matériaux sous forme nanométrique. Dans la seconde partie de cette thèse, nous envisageons donc la synthèse de nanoparticules et de nanofils de polymères conducteurs du type $(\text{Ni}[\text{C}_2\text{S}_4])_n$ dont la croissance sera contrôlée par divers structurants (liquides ioniques ou zwitterions). L'étude de leurs propriétés thermoélectriques ainsi que leur incorporation dans des générateurs thermoélectriques organiques seront réalisées en collaboration (CEA et/ou université de Paris-Diderot).

Références :

- [1] (a) I. Chtioui-Gay et al., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 7449. (b) D. de Caro et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 4010. (c) D. de Caro et al., *New J. Chem.*, **2013**, 37, 3331.
 [2] (a) Y. Sun et al., *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 3351. (b) Q. Zhang et al., *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 6829. (c) Y. Sun et al., *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 932.