

Sujet de stage Master 2 recherche / Ingénieur

Développement de nouvelles céramiques antiferroélectriques sans plomb pour le stockage d'énergie électrique

Mots-clés

Céramiques, structure Bronze de Tungstène Tétragonal (TTB), antiferroélectriques, stockage d'énergie.

Contexte

Avec l'augmentation de la demande en énergie électrique nécessaire au fonctionnement des équipements électroniques et des appareils électriques modernes, la recherche se concentre sur le développement de dispositifs performants pour la génération, le stockage et la distribution de cette énergie [1].

Les condensateurs électrostatiques stockent l'énergie électrique par polarisation d'un matériau diélectrique sous l'action d'un champ électrique externe. Les condensateurs présentant une densité d'énergie récupérable (W_{rec} : zone verte) et une efficacité énergétique ($\eta = W_{rec} / (W_{rec} + W_{loss})$) élevées sont essentiels pour le développement des dispositifs à haute performance (Fig. 1a, b) [2]. Les matériaux diélectriques caractérisés par une polarisation maximale (P_{max}) élevée, une faible polarisation rémanente (P_r) et un champ de claquage (E_b) élevé permettent de stocker une grande quantité d'énergie tout en assurant une meilleure efficacité énergétique. Cependant, les matériaux ferroélectriques utilisés dans les condensateurs présentent une P_r élevée, ce qui entraîne des pertes d'énergie importantes (W_{loss} : zone grise) en raison de leurs propriétés intrinsèques. Cette caractéristique rend difficile l'obtention d'une densité de stockage d'énergie élevée (Fig. 1a) [3-5].

Les antiferroélectriques se distinguent par des dipôles antiparallèles, ce qui leur confère une polarisation macroscopique nulle à l'état stable. Sous l'application d'un champ électrique suffisamment fort, ces dipôles peuvent s'aligner temporairement dans la même direction, induisant une transition de phase antiferroélectrique-ferroélectrique. Cette transition réversible engendre un double cycle d'hystérésis dans la courbe polarisation-champ (P-E), ce qui crée une large surface entre la courbe de décharge et l'axe de polarisation (zone verte, Fig. 1b), condition essentielle pour atteindre une densité d'énergie récupérable (W_{rec}) élevée [6].

Les bronzes de tungstène tétraonaux (TTB), de formule générale $(A_2)_4(A_1)_2(B_1)_2(B_2)_8(C)_4(O)_{30}$, représentent le deuxième matériau ferroélectrique le plus courant après les pérovskites. Récemment, ces structures ont montré un comportement antiferroélectrique à température ambiante, ce qui les rend particulièrement intéressantes pour le stockage d'énergie [7]. Les TTB présentent une structure cristalline complexe caractérisée par cinq sites cationiques différents, ouvrant la voie à une chimie et des compositions riches susceptibles de conduire à des alternatives sans plomb aux structures à base de zirconates-titanates de plomb (PZT) (Fig. 1c).

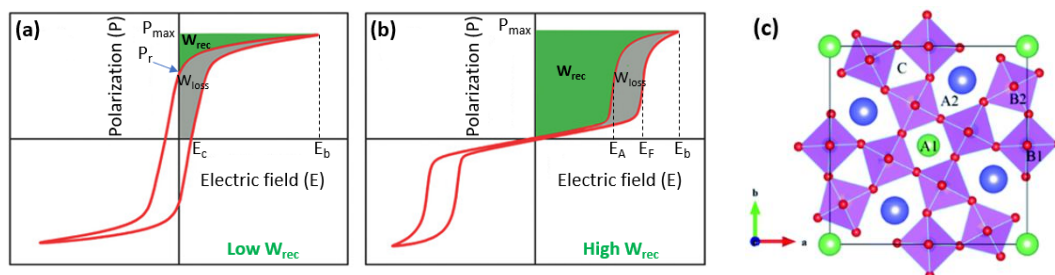


Figure 1. Densité de stockage d'énergie : (a) ferroélectrique, (b) antiferroélectrique et (c) structure TTB

Travail proposé

Le sujet consiste à synthétiser de nouvelles compositions sans plomb basées sur la structure bronze de tungstène (TTB), telles que $R_2R'\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (où R est un alcalin et R' désigne une terre rare), montrant

un comportement antiferroélectrique (double cycle d'hystérésis). Il s'agit d'élaborer et de caractériser des céramiques denses présentant des propriétés diélectriques améliorées. Le travail vise à développer une nouvelle génération de condensateurs écologiques, alliant une densité d'énergie (W_{rec}) et une efficacité énergétique (η) élevées.

Au cours de ce stage, les étapes principales incluent :

- Synthèse chimique de phases pures de TTB antiferroélectriques.
- Fabrication de céramiques denses par optimisation des conditions de frittage.
- Caractérisation in-situ de la structure par DRX et spectroscopie Raman.
- Caractérisation microstructurale par MEB-EDX et MET.
- Mesures diélectriques (constante diélectrique et pertes diélectriques) et de polarisation (polarisation-champ électrique) en fonction de la température et de la fréquence, afin d'évaluer la densité d'énergie et l'efficacité énergétique.

Références

- [1] Sergey I. Shkuratov *et al.* A review of ferroelectric materials for high power devices. *J Materiomics*. 8 (2022) 739-752.
- [2] L. Zhang *et al.* Design strategies of perovskite energy-storage dielectrics for next-generation capacitors. *J. Eur. Ceram.* 43 (2023) 5713-5747.
- [3] F. Yan *et al.* Progress and outlook on lead-free ceramics for energy storage applications. *Nano Energy*. 123 (2024) 109394.
- [4] R. Singh,., H. Ait Laasri *et al.* Engineering morphotropic phase boundaries in doped lead-free relaxor ferroelectrics for enhanced electrocaloric and energy storage performance under low electric fields. *J. Alloys Compd.* 1045 (2025) 184522.
- [5] T. Fourgassie,., C. Autret-Lambert. Multi-step sintering process on sol-gel synthesized lead-free BNT for enhanced temperature stability of relaxor ferroelectric state and energy storage properties. *J. Alloys Compd.* 1044 (2025) 184570.
- [6] Clive A. Randall *et al.* Antiferroelectrics : History, fundamentals, crystal chemistry, crystal structures, size effects, and applications. *J Am Ceram Soc.* 104 (2021) 3775-3810.
- [7] T. Murata *et al.* Antiferroelectricity and robust dielectric response owing to competing polar and antipolar instabilities in tetragonal tungsten bronze $K_2RNb_5O_{15}$ (R : rare-earth). *Phys. Rev. Mater.* 4 (2020) 104419.

Profil du candidat

Ce stage s'adresse à un(e) étudiant(e) d'un master 2 recherche ou d'école d'ingénieur, motivé(e) et curieux(se), ayant une bonne connaissance en sciences des matériaux. Des connaissances en mesures diélectriques et ferroélectriques seront aussi appréciées.

Période

Stage d'une durée de 6 ou 5 mois à partir de février/mars 2026.

Lieu

Le stage se déroulera au laboratoire GREMAN (UMR CNRS 7347) entre le site de Blois (IUT de Blois-Pôle SDM) et le parc Grandmont à Tours (Pôle EMA).

<http://greman.univ-tours.fr/>

Rémunération

En vigueur (environ 610 € net mensuel)

Encadrement et contacts

CV, lettre de motivation et relevés de notes à envoyer à :

Hicham Ait Laasri, Maître de Conférences, Laboratoire GREMAN, Université de Tours (IUT de Blois).

hicham.aitlaasri@univ-tours.fr

Cécile Autret-Lambert, Professeur des Universités, Laboratoire GREMAN, Université de Tours (Tours).

cecile.autret@univ-tours.fr