



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Saad Dahleb-Blida1

Faculté des Technologies

Département : Génie mécanique

Projet de Fin d'Etude

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master en Génie Mécanique

Option : Ingénierie Des Matériaux et Traitement des Surfaces

Thème :

Elaboration des nouveaux matériaux 2D (MXenes)

Présenté Par: Azrou nassim , Khimda zineddine

Proposé et Encadré Par: Dr Chiker nabil

Année Universitaire

2018/2019

Remerciement

Tout d'abord, on tient à remercier le bon Dieu le tout Puissant de

De nous avoir donné la force et le courage de mener à bien

Ce Travail, également on remercie infiniment nos parents, qui nous ont

Encouragé et aidé à arriver à ce stade d'étude.

On tient à remercier tous ceux et celle qui ont contribué à finaliser ce modeste travail.

Nos remerciements vont à docteur **NABIL CHIKER** notre

Encadreur pour nous avoir guidé pour la réalisation de ce projet.

Nos remerciements les plus chaleureux vont à tous nos camarades au département de mécanique pour leurs encouragements et pour l'ambiance agréable tout au long de cette étude.

Merci à nos Chers Amis.

On tient à remercier sincèrement les membres du jury qui nous font le grand honneur d'évaluer ce travail.

Table de matière

Introduction générale.....	3
Chapitre I : recherche bibliographique sur matériaux 2D .	
I .1. Introduction.....	6
I .2. Structure des matériaux 2D.....	7
I .3. Propriétés des matériaux 2D	8
I .4. Technique d'élaboration du graphène	9
Chapitre II : les phases Max et MXenes	
II.1. Introduction.....	12
II.2. Les phases MAX	12
II.2.1. Structure des phases MAX.....	13
II.2.1.1. Eléments chimiques	13
II.2.1.2. Structure cristallographique.....	13
II.2.2. Synthèse des phases Max	15
II.2.3. Propriétés des phases MAX	16
II.2.3.1. Propriétés thermiques	17
II.2.3.2. Propriétés élastiques	18
II.2.4. Structure électronique	19
II.3. Les MXenes	20
II.3.1. Synthèse	21
II.3.2 : Propriétés des Mxenes	24
II.3.3. Applications des Mxenes	26
II.3.3.1. Application de stockage d'énergie	27

Chapitre III : Partie expérimentale, élaboration et caractérisation

III.1. Introduction.....	29
III.2. Les poudres utilisées.....	30
III.3. Elaboration de MXene	31
III.3.1. Equipements	32
III.3.2. Déroulement du traitement chimique	33
III.4. Techniques de caractérisation	36
III.4.1 -Diffraction des rayons X (DRX).....	37
III.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	38
III.4.3. Propriétés électriques	40

Chapitre IV : résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	42
IV.2. Représentation des poudres lors de l'attaque chimique	42
IV.3. Analyse par DRX.....	43
IV.3.1. Analyse par DRX des poudres Ti_2AlC et Ti_3SiC_2 avant traitement chimique	43
IV.3.2. Analyse par DRX de la poudre Ti_2AlC après traitement chimique	43
IV.4. La Spectroscopie Raman	45
IV.5. Observations au microscope électronique (MEB)	47
IV.5. 1.Microtstructure MEB des poudres avant traitement	49
IV.5. 2.Microtstructure MEB des poudres après traitement	50

Liste des figures :

Figure I.1 : Structure du graphite

Figure I.2 : Exfoliation de graphène à partir du graphite.

Figure I.3 : principe d'exfoliation avec du ruban adhésif

Figure I.4 : Graphene épitaxie.

Figure I.5 : principe d'exfoliation par ultrason

Figure II.1 : Eléments M, A et X constituant les phases MAX.

Figure II.2 : Représentation schématique de la structure des phases MAX pour différentes séquences d'empilement (n=1, 2 ou 3).

Figure II.3 : décomposition de la densité d'états électronique de Ti_3AlC_2 obtenue par le calcul basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

Figure II.4 : synthèse de MXene à partir des phases MAX correspondantes : l'utilisation de phase MAX de différentes séquences d'empilement (n=1,2 ou 3) permet de modifier l'épaisseur du feuillet 2D obtenu

Figure II.5 : Procédé de synthèse de feuillets uniques de MXenes

Figure II.6 : images réalisées au MEB-FEG JEOL 7001F-TTLS à l'institut Pprime sur les échantillons $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ obtenus par traitement HF (à gauche) et LiF/HCl (à droite)

Figure II.7 : micrographie SEM à électrons secondaires pour (A) Ti_3AlC_2 particule avant traitement, qui est typique de la phase Max n'ayant pas réagi, (B) Ti_3AlC_2 après traitement HF, (C) Ti_2AlC après traitement HF, (D) Ta_4AlC_3 après traitement HF, (E) TiNbAlC après traitement HF et (F) Ti_3AlCN après traitement. En (B jusqu'à F) l'exfoliation est évidente

Figure III.1: a) Poudre de Ti_2AlC (MAXthal 211), b) Poudre de Ti_3SiC_2 (MAXthal 312).

Figure III.2 : Schéma de la haute, A : ouverture, B trous pour manipulation, C : ventilateur, D : cheminé

Figure III.3 : La haute fabriquée.

Figure III.4 : Agitateur magnétique.

Figure III.5 : Acide fluorhydrique (HF) dilué à 40%.

Figure III.6 : L'installation d'équipement

Figure III.7 : La poudre de Ti_2AlC lors du traitement.

Figure III.8 : Système de filtration.

Figure III.9 : Dessiccateur.

Figure III.10 : Bain ultrasonore.

Figure III.11 : Presse hydraulique uni-axiale (de type SPECAC).

Figure III.12: Un diffractomètre de type PANALATICAL X'pert Pro.

Figure III.13 : Poire d'interaction des trois principales radiations exploitées dans MEB.

Figure III.14 : Illustration de l'interaction électron-matière

Figure III.15: Microscope électronique à balayage (FEI Quanta 650)

Figure III.16 : analyseur de paramètres des semi-conducteurs de type (AGILENT 4156C)

Introduction générale :

Depuis la première préparation réussie du graphène par exfoliation mécanique en 2004 à partir de cristaux de graphite, les matériaux bidimensionnels (2D) ont suscité un vif intérêt en raison de leurs propriétés physiques extraordinaires (ultra-faible poids, haut module de Young et haute résistance) et d'excellentes propriétés électriques par rapport aux matériaux en vrac conventionnels. Au cours des dernières années, le graphène, avec le module de Young le plus élevé, est le matériau 2D le plus étudié. Des études ont montré que le graphène chargé dans les matrices polymères peut renforcer considérablement les propriétés mécaniques des composites. Cependant, le graphène vierge n'a pas de bande interdite, ce qui limite ses applications dans certains domaines nécessitant un matériau semi-conducteur. En tant que matériau de substitution potentiel du graphène, les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC, par exemple, MoS₂ et WSe₂) et le phosphore noir (BP) avec une bande interdite intrinsèque présentent le potentiel pour des applications en électronique et optoélectronique et ouvrir un nouveau champ pour l'étude des matériaux 2D. De plus, l'existence de la piézoélectricité et de l'effet piézorésistif plus sensible des TMDC par rapport au graphène sous déformation mécanique les rend plus intéressants pour les applications innovantes comprenant les capteurs de déformation tactiles, les nanogénérateurs et les systèmes nanoélectromécaniques avancés (NEMS).

Les phases MAX sont des carbures et des nitrures ternaires de métaux de transition précoces ainsi appelés parce qu'ils sont composés de M, un métal de transition précoce, A, un élément du groupe A et X est C et / ou N. La structure de la phase MAX est composée de plans de M serrés les atomes avec les atomes X occupant tous les sites octaédriques entre eux. Ils combinent certaines des meilleures propriétés de la céramique et des métaux. Leurs propriétés physiques (rigidité, résistance aux dommages et aux chocs thermiques, conductivité thermique et électrique élevée) avec le fait qu'ils sont facilement usinables, les rendent extrêmement attrayants en termes d'applications technologiques potentielles.

En 2011, il a été découvert qu'en immergeant des phases MAX contenant de l'aluminium dans de l'acide fluorhydrique, il était possible d'attaquer sélectivement l'Al, ce qui donnait des résultats bidimensionnels (2D), matériaux qui ont été étiquetés MXene pour indiquer le retrait de l'élément du groupe A et faire la connexion à un autre matériau conducteur 2D, le graphène. Ce nouveau membre des matériaux 2D, la famille possède des matériaux plus solides, plus polyvalents sur le plan chimique et une conductivité supérieure à celle des autres matériaux.

En tant que tels, ils sont très intéressants pour les nouvelles applications, par exemple : systèmes de délivrance de médicaments spécialisés, le stockage de l'hydrogène ou le remplacement de matériaux communs (ex : piles), traitement des eaux usées et capteurs ; les applications sont longues pour ces nouveaux matériaux.

Dans ce mémoire, comme son titre l'indique lui-même, nous présentons notre travail sur la synthèse, caractérisation structurale et les propriétés électriques des phases MAX et leurs dérivés 2D, MXenes (Conductivité électrique, stockage d'énergie).

Notre mémoire est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre s'intéresse aux matériaux deux dimensionnels d'une façon générale (Définition, Historique, Synthèse, Structure, Propriétés,).
- Le deuxième chapitre a pour objectif de donner un bref aperçu de MAX phases et son matériau bidimensionnel (2D) dérivé-MXene.

Chapitre I : recherche bibliographique sur matériaux 2D

I .1. Introduction :

Un matériau bidimensionnel, parfois appelé matériau monocouche ou matériau 2D, est un matériau constitué d'une seule couche d'atomes ou de molécules.

Depuis l'isolement du graphène (une seule couche de graphite) en 2004 [1], beaucoup de recherches ont été réalisées pour isoler d'autres matériaux bidimensionnels (comme le MoS₂, le nitrure de bore (BN) hexagonal, les hydroxydes [2-4]) en raison de leurs caractéristiques inhabituelles et pour une potentielle utilisation dans des applications telles que le photovoltaïque, les semi-conducteurs et la purification de l'eau [5].

Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue la brique élémentaire de nombreuses autres formes (allotropes) du carbone : ainsi le graphite de nos mines de crayon ou des réacteurs nucléaires est un empilement régulier de feuilles de graphène, les fullerènes et les nanotubes de carbone découverts respectivement en 1985 et 1991 sont obtenus en refermant une feuille de graphène comme un ballon de football ou en l'enroulant sur elle-même. Konstantin Novoselov et Andre Geim ont réussi à fabriquer et à observer une unique feuille de graphène suffisamment isolée de son environnement pour pouvoir être considérée comme libre. Le graphène s'est vite avéré être un matériau fascinant, aux propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. Depuis 2004, il suscite un engouement extraordinaire et donne lieu à des recherches variées, des plus fondamentales aux plus appliquées.

I .2. Structure des matériaux 2D :

Graphene :

Le graphène est un allotrope de carbone bidimensionnel dérivé à partir du graphite ; ce dernier est un matériau relativement commun - utilisé dans les pointes de crayons, les piles, etc. Il est composé d'atomes de carbone placés dans un design hexagonal, ce qui ressemble au nid d'abeille. Le graphite est une espèce minérale qui est, avec le diamant, la lonsdaléite et la chaoite, l'un des allotropes naturels du carbone. C'est un élément natif qui se trouve surtout dans les sédiments de métamorphisme régional mais qui, selon les roches, peut se former aussi à partir du charbon organique, du magma ou par réduction des carbonates. On peut donc en trouver de grandes quantités à faible coût. La structure du graphite est constituée de

feuillets hexagonaux non compacts (Figure I.1a) nommés graphènes, séparés d'environ 0,336 nm le long de la direction de leurs normales [6]. Dans chaque feuillet, chaque atome de carbone est fortement lié par des liaisons covalentes de type sigma pour ses 3 électrons sp^2 , et des liaisons covalentes pour son autre électron p. Ces liaisons sont des liaisons conjuguées avec les trois atomes voisins, les électrons y sont très mobiles ce qui explique la grande conductivité électrique et thermique ainsi que la couleur noire du graphite. Entre les feuillets, les liaisons sont faibles de type liaison de van der Waals, ce qui explique le clivage et la faible dureté, et rendre l'exfoliation du graphène plus facile.

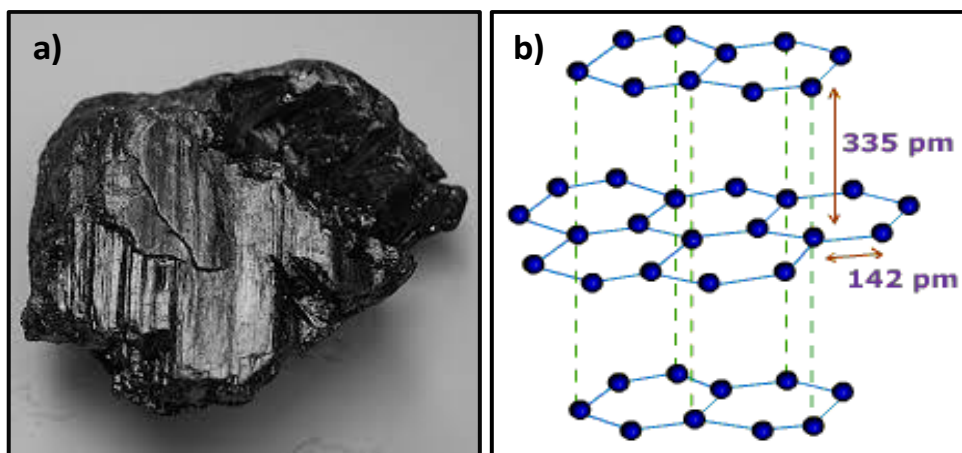


Figure I.1 : Structure du graphite.

Une seule couche d'atomes de carbone disposés dans une telle structure en nid d'abeille forme une seule feuille de graphène (Figure I.2). Plusieurs feuilles empilées les unes sur les autres sont considérées comme du graphène multicouche, jusqu'à ce que le matériau devienne graphite (habituellement sur environ 30 couches, bien qu'une normalisation claire fasse cruellement défaut à l'heure actuelle).

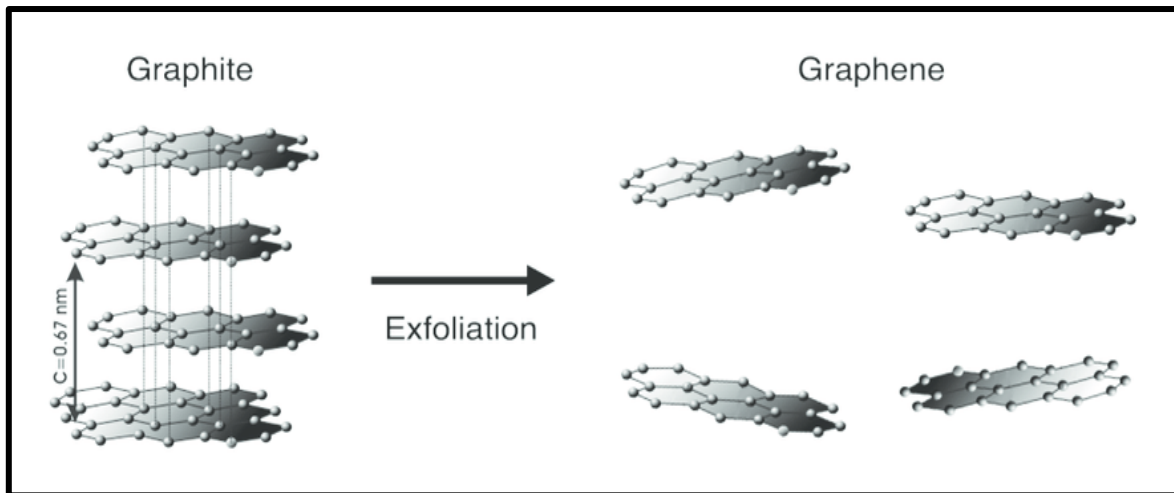


Figure I.2 : Exfoliation de graphène à partir du graphite.

I .3. Propriétésdes matériaux 2D :

Le graphène est le matériau 2D le plus étudié, trois propriétés exceptionnelles l'imposent comme un des plus intéressants sujets d'étude du moment. La première est une structure périodique parfaite. L'ordre cristallin parfait semble dériver des liens interatomiques forts, qui donnent une substance plus résistante que le diamant, tout en étant très flexible. La qualité de ce réseau donne aussi une conductivité électrique remarquable pour le graphène, car ses électrons peuvent circuler sans être ralentis par les défauts de réseau. La deuxième caractéristique exceptionnelle est que les électrons de conduction bougent beaucoup plus vite, comme s'ils avaient une masse beaucoup plus petite que les électrons qui circulent dans des métaux et semi-conducteurs normaux. La troisième propriété est que le graphène est stable aux échelles nanométriques, ouvrant un chemin vers des dispositifs électroniques ultimes. Ce matériau possède aussi le record de conduction thermique : jusqu'à $5\,300\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. De plus, il possède une excellente résistance mécanique ainsi qu'une résistance à la rupture 200 fois supérieure à celle de l'acier et alors qu'il est 6 fois plus léger. Cependant, les effets intéressants du graphène au niveau électronique n'apparaissent que dans le domaine quantique, c'est-à-dire quand l'épaisseur des couches de graphène est proche du libre parcours moyen de l'électron. En pratique, au-delà d'une dizaine de couches de graphène, les effets électroniques perdent nettement en qualité.

I.4. Technique d'élaboration du graphène :

Le graphène peut être produit de plusieurs manières :

I .4.1. L'exfoliation avec du ruban adhésif:consistant à arracher couche après couche directement sur un morceau de graphite jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une couche de graphène sur le substrat. Cette méthode est particulièrement longue et laborieuse.

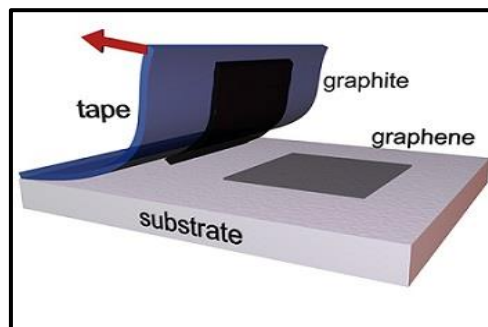


Figure I.3 :principe d'exfoliation avec du ruban adhésif

I .4.2. L'exfoliation par épitaxie : il s'agit du chauffage d'un cristal de carbure de silicium, afin de libérer les atomes de silicium. Ne restant plus que ceux de carbone, ils se recombineront en graphène. Mais cette technique est limitée au support de SiC.

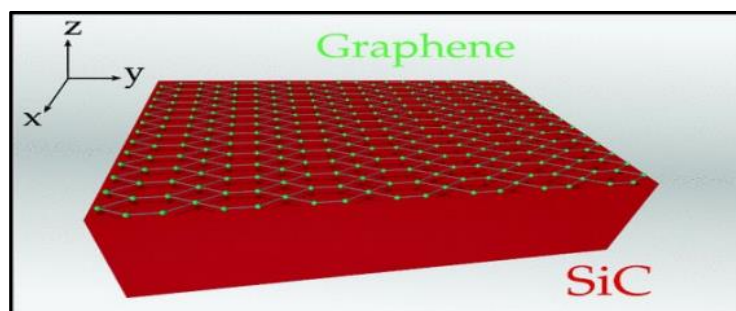


Figure I.4 : Graphene épitaxie.

I .4.3.par voie chimique : le principe consiste à oxyder du graphite dans un milieu acide (acide sulfurique) puis d'utiliser un solvant réducteur (hydrazine) pour purifier le graphène. Cette méthode n'est ni écologique, ni économique et le matériau obtenu est de mauvaise qualité.

I .4.4.par décomposition : catalytique à haute température d'un gaz carboné sur un métal tel

que du cuivre, nickel ou iridium. Cependant, le graphène risque de s'oxyder et d'avoir un grand nombre d'impureté.

I.4.5.l'exfoliation par ultrason, avec l'utilisation d'un dispersant. Actuellement, cette méthode fait l'objet de nombreux sujets d'étude afin d'évaluer son efficacité. Pour notre expérience, nous utiliserons cette méthode.

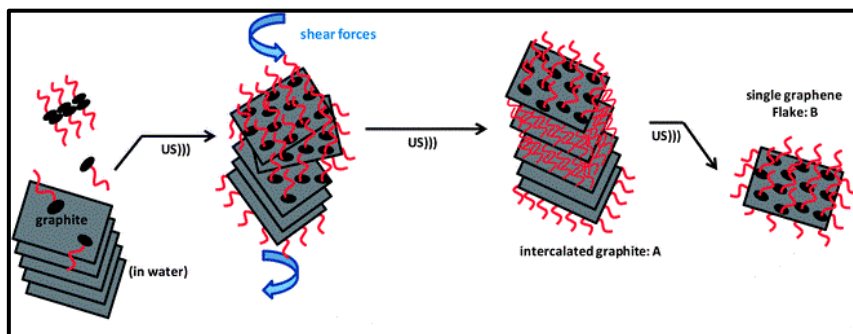


Figure I.5 : principe d'exfoliation par ultrason

Chapitre II : les phases Max et MXenes

II.1. Introduction :

Ce chapitre a pour objectif de donner un bref aperçu de MAX phases et son matériau bidimensionnel (2D) dérivé-MXene.

Dans la première partie, l'historique des phases MAX est donné, y compris les principales propriétés et l'état de la compréhension actuelle des phases MAX. Leurs applications potentielles sont également mises en évidence. La mise à jour compréhension théorique et expérimentale du transport électronique, les propriétés des phases MAX sont également examinées.

La deuxième partie est consacrée à la découverte de 2D MXene, englobant à la fois des études théoriques et expérimentales pertinentes pour leur synthèse, propriétés et applications potentielles dans le domaine de la transparence, conducteurs, traitement de l'environnement et stockage de l'énergie.

II.2. Les phases MAX :

Les phases MAX appartiennent à un groupe de matériaux découverts en 1960 par le groupe de recherche dirigé par Hans Nowotny [7]. Ce sont des carbures et nitrures ternaires dont les propriétés remarquables n'ont réellement été découvertes que trente ans plus tard, dans les années 90, par l'équipe du professeur M.W Barsoum de l'université de Drexel (Philadelphie) qui entreprit la synthèse et la caractérisation systématique d'un grand nombre de ces composés [8].

Depuis, cette thématique s'est largement développée à l'échelle internationale et porte aussi bien sur la synthèse, l'étude des propriétés, l'étude de la structure électronique, que sur la prédiction théorique de nouvelles phases MAX.

II.2.1. Structure :

II.2.1.1. Eléments chimiques :

Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique $M_{n+1}AX_n$ avec:

M : un métal de transition (titane, chrome, zirconium.....).

A : un Elément du groupe A (silicium, aluminium, étain.....).

X : l'azote ou le carbone.

L'indice n varie de 1 à 3, et les structures M_2AX , M_3AX_2 et M_4AX_3 Correspondant sont nommées respectivement 211, 312 et 413. La figure I.1 montre les différents Éléments utilisés et donne la liste de quelques phases MAX.

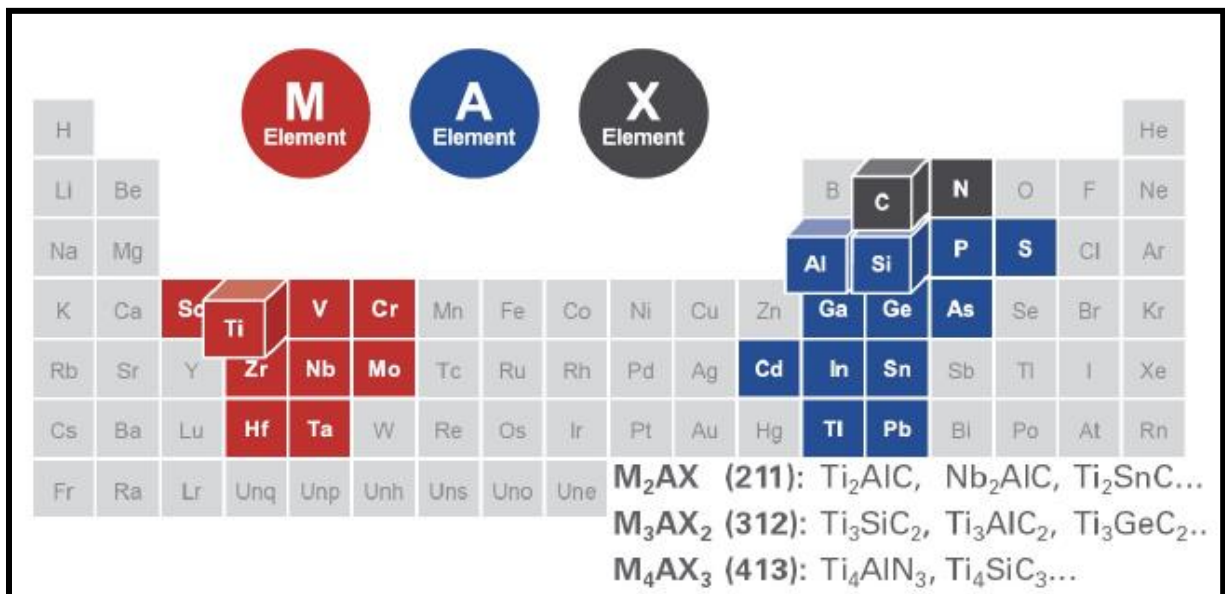


Figure II.1 : Eléments M, A et X constituants les phases MAX.

II.2.1.2. Structure cristallographique

Les phases MAX présentent une formulation chimique de type $M_{n+1}AX_n$, Le nombre 'n' détermine quant à lui, le nombre de couches d'octaèdres de M_6X présentes entre les plans d'éléments A, soit une couche d'octaèdres pour les phases M_2AX , deux couches pour les phases M_3AX_2 et trois pour les phases M_4AX_3 (Figure 1.2). On dénombre aujourd'hui plus de 70 phases MAX de compositions différentes. De plus, de nombreuses études portent sur la

synthèse de solutions solides [9], visant à en modifier les propriétés, comme par exemple, induire du magnétisme [10], modifier les propriétés de transport [11] ou modifier les coefficients de dilatation thermique [12]. Ces solutions solides sont possibles sur les trois éléments de la phase MAX et augmentent donc considérablement le nombre de phases MAX possibles.

Ces matériaux présentent une structure nano-lamellaire, constituée de n plans d'octaèdres M_6X séparés par un plan pur d'élément A et cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les octaèdres forment une structure compacte dans laquelle les atomes du métal de transition définissent des sites octaédriques occupés par un atome de carbone ou d'azote. L'élément A occupe, quant à lui, un site trigonal prismatique, le prisme étant défini par les atomes de l'élément M. La maille cristalline est très anisotrope, le rapport c/a varie de 4 (pour les phases 211) à 8 (pour les 413). Les positions de Wickoff des atomes dans la maille pour les composés de type 211, 312 et 413 sont présentées dans le tableau I.1. On peut constater que l'augmentation de n joue sur le nombre de sites inéquivalents pour chaque élément. En effet, la description de la maille pour $n=2$ implique deux sites inéquivalents pour M. Dans le cas où $n=3$, la maille est construite sur deux sites inéquivalents pour M et X.

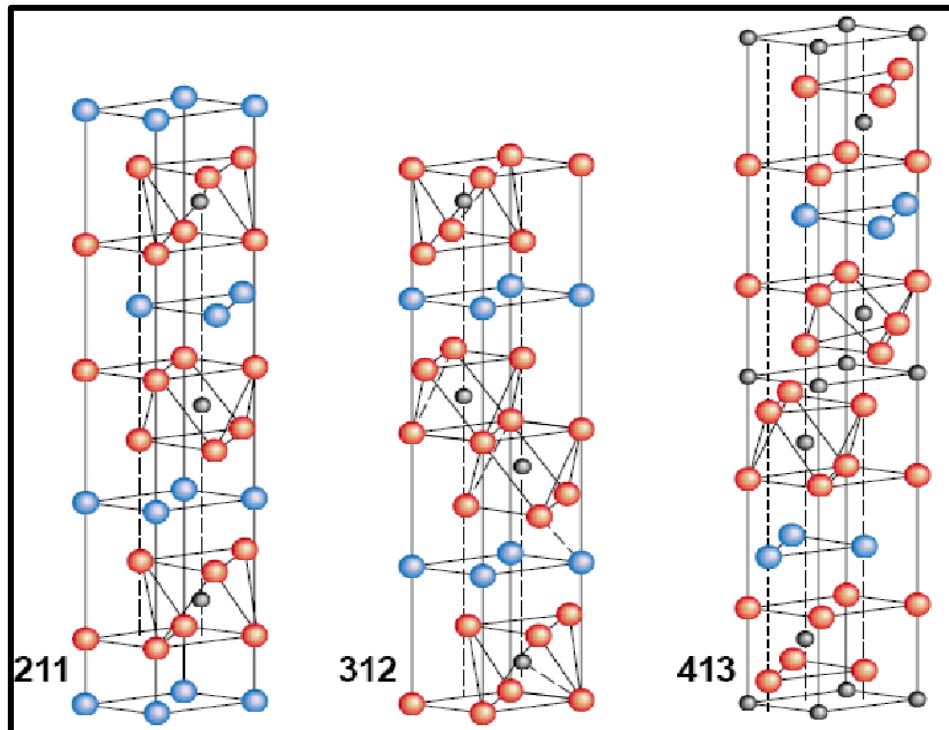


Figure II.2 : Représentation schématique de la structure des phases MAX pour différentes séquences d'empilement ($n=1, 2$ ou 3).

	211	312	413
M	$4f\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_M \approx \frac{1}{12}\right)$	$4f\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_M \approx \frac{2}{16}\right)$	$4e\left(0, 0, z_{M1} \approx \frac{3}{20}\right)$
		$2a(0, 0, 0)$	$4f\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_{M2} \approx \frac{1}{20}\right)$
A	$2d\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right)$	$2b\left(0, 0, \frac{1}{4}\right)$	$2c\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$
X	$2a(0, 0, 0)$	$4f\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_X \approx \frac{1}{16}\right)$	$4f\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_{X1} \approx \frac{2}{20}\right)$
			$2a(0, 0, 0)$

Tableau II.1 : Positions de Wyckoff des atomes des phases MAX de type 211, 312 et 413.

II.2.2. Synthèse :

Il est possible de synthétiser les phases MAX sous plusieurs formes différentes : comme matériaux massif polycristallin ou monocristallin ou sous forme de films minces. Les échantillons massifs polycristallins peuvent être obtenus par de nombreuses techniques parmi lesquelles on peut citer la technique HP pour 'Hot pressing' [13], la technique SPS pour 'Spark Plasma Sintering' [14], la technique PSHS pour 'Pressured-assisted Self-Propagating High temperature Synthesis' [15], la technique SC pour 'Slip Casting' [16] et enfin la technique HIP pour 'Hot Isostatic Pressing' [17]. Ces techniques donnent des matériaux très denses (i.e. avec une faible porosité) avec des tailles de grains de l'ordre du micron. La densité du matériau obtenu étant trop élevée pour pouvoir les réduire facilement en poudre par la suite ; Les poudres de phases MAX, précurseur des MXenes, se fabriquent par la technique PS pour 'Pressureless Sintering'. Cette technique consiste à effectuer un recuit d'un mélange de poudres sous vide ou sous atmosphère neutre (argon) et ne nécessite pas l'application d'une pression pendant la synthèse. Le matériau obtenu est poreux (porosité > 30 %) et donc facile à transformer en poudre. Les poudres obtenues par ce type de technique comportent généralement des impuretés et sont polycristallines.

II.2.3. Propriétés des phases MAX :

Les phases MAX sont des carbures et nitrures ternaires qui associent remarquablement des propriétés typiques à la fois des métaux et des céramiques. Ils ont une

bonne conductivité thermique et électrique, une usinabilité, ainsi qu'une tolérance à l'endommagement et une résistance à l'oxydation à haute température. Cette combinaison unique leur confère un potentiel fort comme matériaux structurels et fonctionnels, notamment en environnement sévère (hautes températures, oxydation, irradiation...).

II.2.3.1. Propriétés thermiques :

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur : leur conductivité thermique K se situe autour de $30 \text{W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$. Cette valeur est comparable à celle du nitrure de silicium ($K_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 25 \text{W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$) ou de l'alumine ($K_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 32 \text{W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$) [18]. Avec une conductivité thermique à température ambiante de $34 \text{W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$, le Ti_3SiC_2 est un conducteur thermique comparable au titane métallique ($K_{\text{Ti}} = 31 \text{W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$). Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température. Cette décomposition produit le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément du groupe A selon la réaction :



La température de début de décomposition varie de 850°C pour le Cr_2GaN [19] à plus de 2300°C pour le Ti_3SiC_2 qui est particulièrement réfractaire [20]. Cette température de décomposition est une fonction sensiblement dépendante des impuretés (Fe, O...) présentes dans le matériau, pouvant être ajoutées volontairement ou bien provenir de contaminations lors de l'élaboration. Sous atmosphère inerte, le Ti_3SiC_2 est stable jusqu'à au moins 1800°C . Entre 250°C et 1000°C , le coefficient de dilatation thermique des phases MAX se situe dans l'intervalle entre $7,5.10^{-6}$ et $10,5.10^{-6} \text{K}^{-1}$. Ce coefficient est toujours un peu plus fort que celui de la phase MX correspondante, mais lorsque M et X varient pour un même élément A, le même écart est conservé entre le coefficient de la structure $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ et celui de la structure MX [21]. Dans la gamme de températures entre 25 et 1000°C , les coefficients de dilatation thermique du Ti_3SiC_2 dans les directions a et c sont relativement faibles [22] :

$$\alpha_a = 8,6 \pm 0,1 .10^{-6} \text{K}^{-1}$$

$$\alpha_c = 9,7 \pm 0,1 .10^{-6} \text{K}^{-1}$$

Pour comparaison, celui du TiC est : $\alpha_a = 7,4.10^{-6} \text{K}^{-1}$.

L'écart entre ces coefficients dans la direction a et dans la direction c de la structure hexagonale du Ti_3SiC_2 reste faible, malgré l'importante anisotropie de la structure. Cet écart est comparable à celui observé pour un certain nombre de céramiques à structure non cubique, comme l' Al_2O_3 ou le TiO_2 . Des études sur ces céramiques ont rendu compte de la présence de microfissures dans leur structure. Ces microfissures sont créées lors du refroidissement après synthèse, et sont dues à des différences de rétraction des grains à cause de leurs structures anisotropes. Elles peuvent se propager le long des joints de grains et influencent les propriétés mécaniques de la pièce. Il a été cependant observé que le phénomène de microfissuration disparaît en dessous d'une certaine taille de grains. Aucune observation de microfissuration n'a encore été faite pour le Ti_3SiC_2 . Ce type de fissure étant très difficile à détecter, il est possible qu'il existe dans la structure de ce matériau sans avoir encore été observé. Ces différences de coefficients de dilatation thermique, bien que peu prononcées entre les deux directions a et c, ainsi qu'avec le TiC souvent présent en impureté, peuvent donc induire des microfissures dans la structure, ou au moins jouer un rôle dans la répartition des contraintes internes du matériau final.

La majorité des céramiques, à cause de leur fragilité et de leur faible conductivité thermique, est sensible aux chocs thermiques. La résistance aux chocs thermiques peut être définie comme le gradient de température ΔT_c que peut subir la céramique sans que ses propriétés mécaniques n'en soient affectées (i.e. généralement sans que des fissures ne se propagent). Classiquement, les tests sont effectués par chauffage de la céramique jusqu'à une température donnée, suivi d'une trempe, souvent à l'eau, jusqu'à la température ambiante. Un indicateur de dégradation, comme la contrainte à rupture en traction par exemple, est utilisé pour rechercher la valeur ΔT_c induisant une chute brutale de propriétés. Certaines céramiques techniques peuvent résister à des trempes depuis quelques centaines de degrés ($\Delta T_{c(\text{Al}_2\text{O}_3)} \approx 200$, $\Delta T_{c(\text{Si}_3\text{N}_4)} \approx 600$, $\Delta T_{c(\text{SiC})} \approx 350$). Les phases MAX, bien que fragiles, sont très résistantes aux chocs thermiques. Celle qui résiste le mieux peut supporter une variation brutale de température (trempe) d'au maximum 900 °C, les valeurs courantes étant autour de 200 à 500 °C [6]. Cependant, il a été observé que le Ti_3SiC_2 peut supporter des chocs thermiques depuis 1400 °C jusqu'à la température ambiante [23] : il suffit pour cela d'augmenter la taille de ses grains. Les mécanismes mis en jeu dans ce comportement étonnant ne sont pas encore compris à ce jour.

II.2.3.2. Propriétés élastiques :

Les phases MAX sont élastiquement rigides et sont caractérisés par un module de Young autour de 300 GPa, les structures 211, comportant moins de liaisons M-X que les autres sont un peu moins rigides que les composés 312. $E_{(\text{Ti}_2\text{SnC})} = 275.4$ GPa [16], $E_{(\text{Zr}_2\text{SnC})} = 252.1$ GPa et $E_{(\text{Ti}_3\text{SiC}_2)} = 320$ GPa. De la même manière les modules de compression B de toutes les structures des phases MAX sont compris entre 120 GPa et 200 GPa (par exemple : $B_{(\text{Ti}_2\text{SnC})} = 159$ GPa, $B_{(\text{Zr}_2\text{SnC})} = 149$ GPa) [16]. Les coefficients de Poisson de tous ces matériaux est proche de 0.2.

II.2.4. Structure électronique :

Les phases MAX ont une structure nanolamellaire constituée de feuillets d'octaèdres M₆X mettant en jeu des liaisons fortes de types covalentes (M-X) et métalliques (M-M). Ces feuillets d'octaèdres sont, quant à eux, séparés par un plan pur d'élément A, faiblement lié aux éléments M par les liaisons M-A. Il est donc théoriquement envisageable de casser les liaisons M-A sans détruire la structure lamellaire des octaèdres et ainsi préserver uniquement les feuillets d'octaèdres. Cette possibilité ouvre la voie à la synthèse de carbures ou carbonitrides de métaux de transition sous forme de feuillets bidimensionnels. D'un point de vue plus quantitatif, la structure électronique des phases MAX a été abondamment étudiée par calculs ab initio. La figure II.3 présente la décomposition de la densité d'états électronique (DOS) de Ti_3AlC_2 calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT.

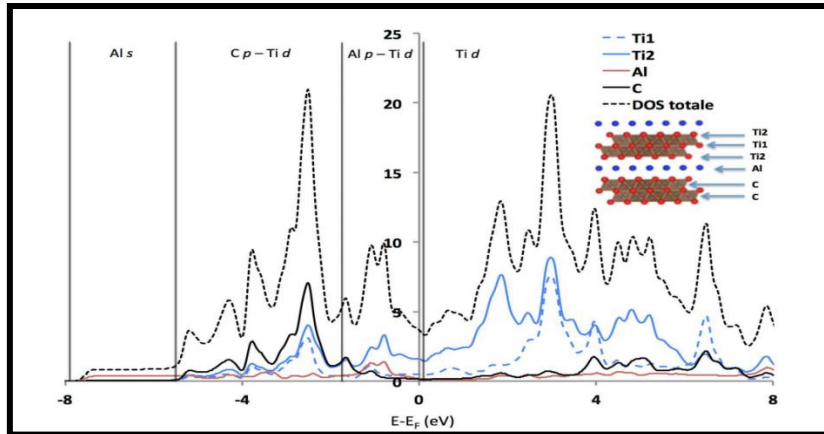


Figure II.3 : décomposition de la densité d'états électronique de Ti_3AlC_2 obtenue par le calcul basé sur la théorie du fonctionnement de la densité

Pour une phase de type 312, il est nécessaire de faire la distinction entre les deux sites de titane, Ti_1 et Ti_2 . Au-dessus du niveau de Fermi, la DOS est dominée par les états Ti_1 -d et Ti_2 -d, correspondant respectivement aux titanes à l'intérieur du feuillet ou à ceux directement reliés à l'élément A. Cette distinction sera également importante pour les MXenes. Ces hybridations correspondent aux liaisons métalliques $\text{Ti}-\text{Ti}$. Les hybridations entre les états C-p et Ti-d, relatives aux liaisons covalentes TiC des octaèdres M_6X , sont présentes entre -5 et -2 eV. Une hybridation entre les états p de l'aluminium et d du titane relatif aux liaisons faibles M-A est visible entre 0 et -2 eV. Enfin, on peut noter que la DOS est dominée par les états s de l'aluminium de -8 à -5 eV.

La structure électronique des phases MAX a également été abondamment étudiée du point de vue expérimental par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), par spectrométrie photo-électronique X (XPS) [24-26] ou par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) [27]. Pour ce qui concerne les études par XAS et EELS, les résultats sont souvent en très bon accord avec les calculs DFT. On pourra noter que certaines de ces études mettent en évidence le caractère quasi-2D de la phase MAX dans le sens où les structures fines au seuil K de l'élément X sont pratiquement exclusivement liées aux plans d'octaèdres M_6X [28].

II.3. Les MXenes :

Les MXenes constituent une nouvelle famille de carbures et de carbonitrides de métaux de transition à deux dimensions (2D) qui sont produits par gravure sélective de l'élément A à partir des phases MAX.

Pour produire des MXenes, l'élément A est gravé sélectivement à partir de phases MAX à l'aide d'acide fluorhydrique (HF) ou des sels de fluorure (LiF) et des acides inorganiques, tels que l'acide chlorhydrique (HCl). Vu le grand nombre (plus de 70) de phases MAX, on peut s'attendre à une chimie riche en MXenes. A ce jour, les MXenes suivants ont été rapportés: $Ti_3C_2T_x$, Ti_2CT_x , Nb_2CT_x , V_2CT_x , $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2CT_x$, $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3C_2T_x$, Ti_3CNT_x , $Ta_4C_3T_x$, $Nb_4C_3T_x$ et $Mo_2Ti_2C_3T_x$ [29]. De la même manière que leurs phases MAX parentes, Les MXenes sont généralement appelés $M_{n+1}X_nT_x$, où M est un métal de transition précoce, X est un carbone et / ou azote, T représente les terminaisons de surface (= O, -OH et / ou -F), n = 1, 2 ou 3 et x est le nombre de groupes terminaux par unité de formule. Grâce à leurs morphologies uniques, une bonne conductivité électronique, les MXenes ont montré un grand potentiel en tant que matériaux d'électrode pour les batteries Li-ion et les supercondensateurs. Cependant, dans les applications de batteries lithium-ion, la grande fenêtre potentielle pour Li-intercalation dans les électrodes à base de MXene est une préoccupation sérieuse.

II.3.1. Synthèse :

Le procédé utilisé à l'origine pour la synthèse de MXenes est une immersion de poudre de phase MAX dans une solution de HF concentrée pour éliminer l'élément A. Par la suite, d'autres traitements sont utilisés afin d'améliorer la qualité des MXenes obtenus et de pallier l'utilisation de HF concentré dont la manipulation est complexe. Les échantillons obtenus sont des ensembles de feuillets, liés par des interactions faibles de type hydrogène ou Van Der Waals.

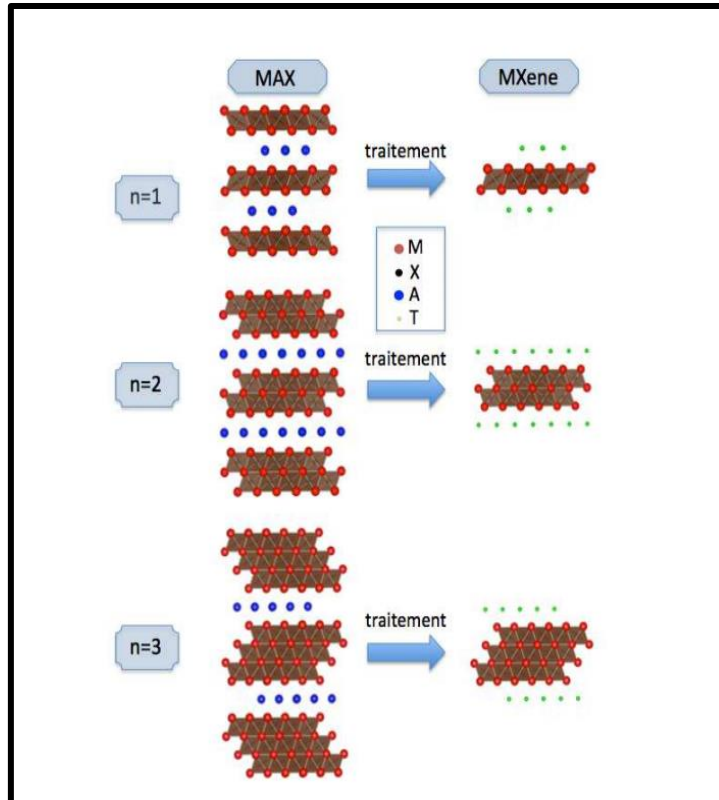


Figure II.4 : synthèse de MXene a partir des phases MAX correspondantes : l'utilisation de phase MAX de différentes séquences d'empilement ($n=1,2$ ou 3) permet de modifier l'épaisseur du feuillet 2D obtenu .

Les paramètres clés de la synthèse sont le temps de traitement, la concentration et la température. De plus, certains paramètres jouent un rôle très important indépendamment de la nature de la phase MAX, comme par exemple, la taille des particules. En effet, la taille des grains de poudre a une grande influence sur le temps de traitement. Il a par exemple été démontré que, dans le cas de V_2AlC , la réduction de la taille des particules permettait de réduire le temps de traitement HF de 90h à 8h [30]. Ainsi, la synthèse de MXene par HF consiste à utiliser des poudres de taille homogène et à ajuster le temps de traitement ainsi que la concentration de HF. L'ensemble des temps de traitement et des concentrations utilisées est présenté dans le tableau II.2, la taille des particules étant de l'ordre de quelques dizaines de micron et la température de synthèse de 30 à 80°C.

MXene	% HF	Temps (H)
Ti_2C	10	10
Ti_3C_2	50	2
Ta_4C_3	50	72
Ti_3CN	30	18
Nb_2C	50	90
V_2C	50	90

Tableau II.2 : conditions d'obtention de différents MXenes par traitement HF

Comme on peut le voir, seuls les carbures de phase MAX peuvent être traités pour obtenir des MXenes et la recherche d'un procédé de synthèse permettant l'obtention de nitrures de MXene est un sujet actif de recherche. Il est à noter cependant qu'il est possible d'obtenir des carbonitrides comme Ti_3CN . Enfin, il est intéressant de noter qu'après traitement, il est possible d'insérer certaines molécules dans la structure afin d'augmenter la distance entre les feuillets (équivalent du paramètre c pour les phases MAX) puis de traiter ces feuillets ainsi obtenus par ultrasons afin de les séparer. Le résultat est souvent un empilement de quelques feuillets mais il est possible d'obtenir, par cette technique, des feuillets uniques d'une dizaine d'angström d'épaisseurs. Le diméthylsulfoxyde (DMSO) en insertion donne généralement de bons résultats. Le principe de synthèse peut donc être résumé comme sur la Figure II.5.

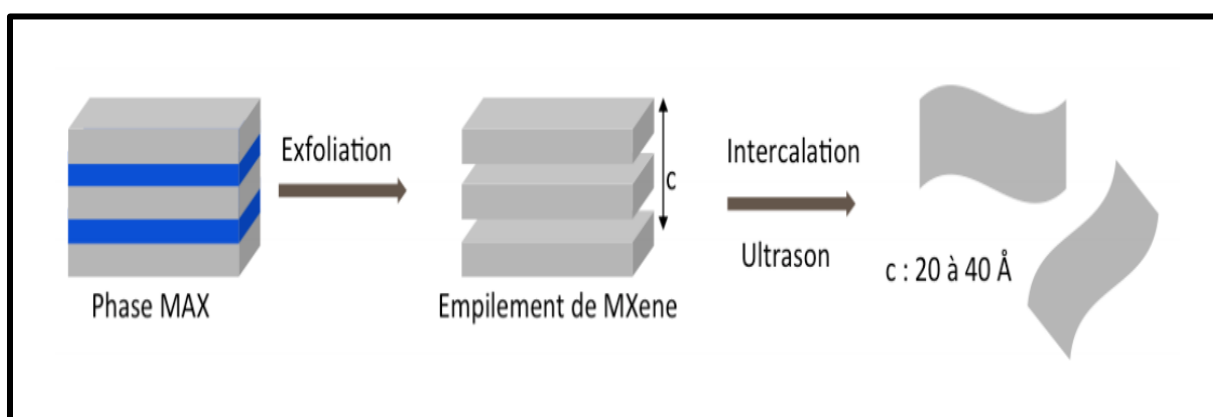


Figure II.5 : Procédé de synthèse de feuillets uniques de MXenes

L'un des problèmes du traitement HF est son caractère très agressif donnant généralement des poudres de MXene contenant des défauts tels que des trous: les liaisons M-X sont attaquées avant l'élimination complète de l'élément A. Le temps de traitement est donc crucial et le

procédé est souvent difficile à maîtriser. Pour pallier ce problème, d'autres traitements moins agressifs ont été utilisés. On peut citer par exemple le traitement au LiF + HCl qui donne de très bons résultats sur les poudres de Ti_3AlC_2 [31]. Les échantillons ainsi produits se présentent sous la forme d'une pâte argileuse que l'on peut rouler pour obtenir un film flexible. Ce caractère argileux résulte d'une modification du caractère hydrophile de l'échantillon. La comparaison morphologique entre les échantillons obtenus par le procédé HF et LiF/HCl est présentée sur la figure II.8.

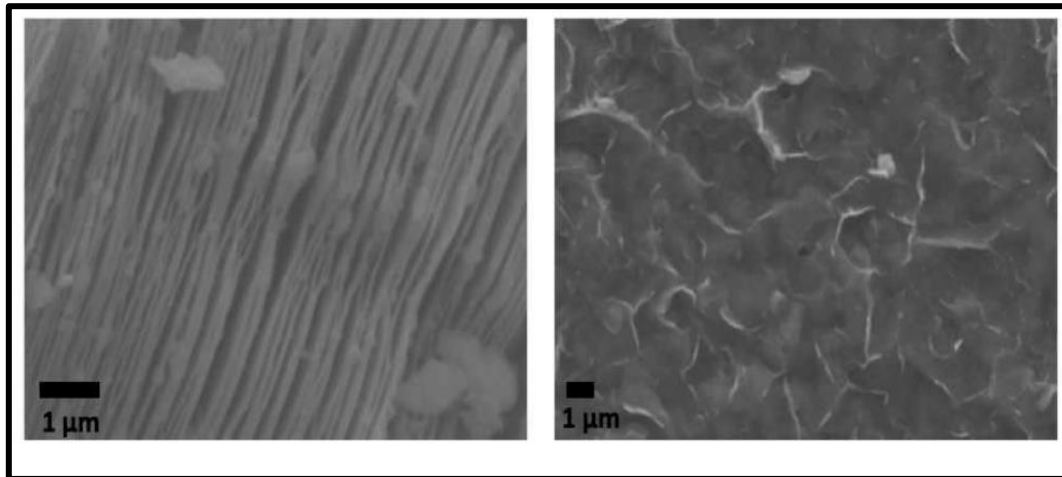


Figure II.6 : images réalisées au MEB-FEG JEOL 7001F-TTLS à l'institut Pprime sur les échantillons $Ti_3C_2T_2$ obtenus par traitement HF (à gauche) et LiF/HCl (à droite)[31]

Les feuillets de MXene obtenus par voie LiF/HCl possèdent une plus large dimension latérale que les échantillons synthétisés par HF (de 500 à 1500 nm pour le LiF/HCl contre quelques dizaines à quelques centaines de nm pour le HF [6]). Il est à noter que ce traitement a été utilisé avec succès pour synthétiser le premier film mince de MXene Ti_3C_2 ce qui était impossible jusque là avec le traitement HF. Devant le succès de ce nouveau traitement, d'autres procédés ont été testés. On peut citer le NH_4HF_2 qui a été utilisé pour obtenir Ti_3C_2 sous forme de film mince. Les échantillons synthétisés sont plus homogènes en raison de l'attaque moins agressive et la présence de NH_4^+ et NH_3 intercalés. Enfin, on peut mentionner que d'autres traitements à base de sel de fluor ont été utilisés et donnent des résultats équivalents au procédé HF.

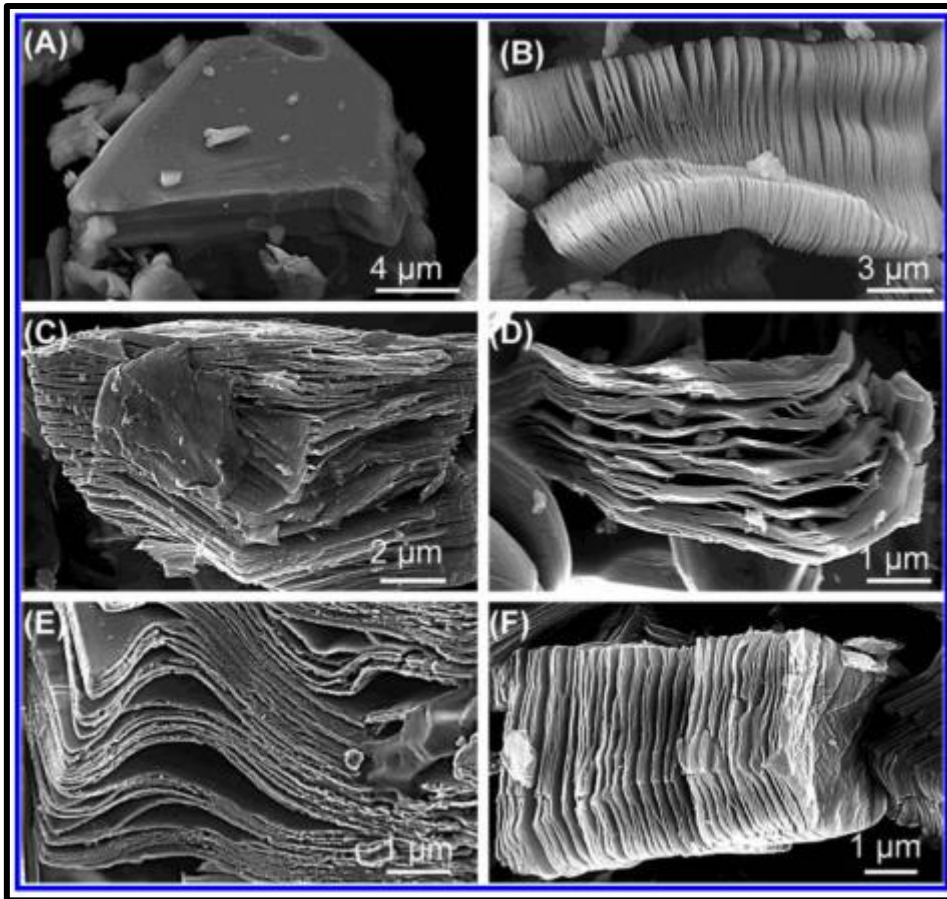


Figure II.7 : micrographe SEM à électrons secondaires pour (A) Ti_3AlC_2 particule avant traitement, qui est typique de la phase Max n'ayant pas réagi, (B) Ti_3AlC_2 après traitement HF, (C) Ti_2AlC après traitement HF, (D) Ta_4AlC_3 après traitement HF, (E) $TiNbAlC$ après traitement HF et (F) Ti_3AlCN après traitement. En (B jusqu'à F) l'exfoliation est évidente[31]

II.3.2 : Propriétés des MXenes :

Un grand nombre des propriétés des MXenes ont été étudiées, notamment par calculs ab initio, comme par exemple les propriétés électroniques, diélectriques, magnétiques, élastiques, thermoélectriques ou optiques. L'objectif de cette partie est donc de présenter les principales propriétés des MXenes étudiées à ce jour. Le lecteur intéressé pourra se référer aux deux articles de revue suivants pour de plus amples détails. Les propriétés les plus étudiées à ce jour sont celles liées au stockage de l'énergie. En effet, les applications envisagées pour les MXenes dans ce domaine sont les batteries Li-ion (LIB), les batteries non Li-ion et les supercondensateurs. L'utilisation des MXenes pour anode LIB a été largement étudiée. La capacité théorique de stockage de Li du Ti_3C_2 est de 320 mAh/g et la barrière de diffusion de Li pour le MXene est plus faible que pour le graphite couramment utilisé aujourd'hui comme électrode de batterie lithium (0.07 contre 0.3 eV). [31]

Des expériences ont été réalisées sur différents MXenes et montrent que Ti_2CT_x , V_2CT_x et Nb_2CT_x possèdent respectivement des capacités de 110, 260 et 170 mAh/g, ce qui est plus faible que le graphite. Après intercalation de DMSO puis délamination en feuillets, les capacités passent à 123.6 mAh/g contre 100 mAh/g à 1C pour $Ti_3C_2T_x$ et 410 mAh/g pour Ti_3C_2 sous forme de pâte ce qui est supérieur à la prédiction théorique de 320 mAh/g. On constate un intérêt grandissant pour les batteries non-lithium, comme par exemple les batteries aluminium et sodium en raison de la limitation de la quantité de lithium présente sur le globe. Dans ce contexte, le graphite ne peut être utilisé comme anode en raison de la faible interaction entre les atomes de carbone et ces ions. Cependant, ces ions peuvent être intercalés dans les MXenes ce qui permet leur utilisation comme anode pour les NLIB [5]. Les capacités calculées pour Na^+ , K^+ , et Ca^{+2} sur Ti_3C_2 sont 351.8, 191.8 et 319.8 mAh/g [69] et pour Na^+ sur les MXenes de type M_2X de 190 à 288 mAh/g. De plus, les calculs prédisent des capacités exceptionnellement élevées d'absorption de multicouches de Mg et Al (687 et 992 mAh/g respectivement) [3]. Ces résultats tendent à montrer que l'utilisation des MXenes comme électrodes pour les NLIB est très prometteuse. Enfin, d'autres études montrent que les électrodes de $Ti_3C_2T_x$ possèdent une incroyable capacité volumétrique supérieure à 350 F/cm³ à 20 mV/s dans une solution de KOH sans aucune dégradation après 10000 cycles. Cette exceptionnelle stabilité fait des MXenes un matériau de choix pour les supercondensateurs. Dans H_2SO_4 , cette capacité peut être très significativement augmentée à 415 F/cm³ à 5A/g et à 900 F/cm³ à 2 mV/s [31].

Hormis le stockage de l'énergie, les MXenes possèdent des propriétés optiques très intéressantes ouvrant la voie à de possibles applications comme matériaux de détection, ou utilisables dans le domaine de l'électronique et de la photonique. En effet, Halim et al, montrent que Ti_3C_2 sous forme de film mince transmet 90% de la lumière dans le domaine du visible et de l'infrarouge. Enfin, Mauchamp et al. ont mis en évidence la présence d'intenses plasmons de surface dans le domaine de l'infrarouge moyen. Ce domaine est particulièrement intéressant pour les applications de capteurs. Au-delà de ces applications très largement étudiées, d'autres propriétés prometteuses sont rapportées dans la littérature. C'est le cas, par exemple, des travaux de Xie et al, mettant en évidence la possibilité d'utiliser les MXenes comme support de nanoparticules de platine pour des applications catalytiques. Les résultats obtenus démontrent que ces systèmes possèdent une meilleure stabilité que les systèmes Pt/C utilisés à l'heure actuelle. De plus, l'équipe de Liu et al. démontre l'application potentielle de Ti_3C_2 pour la catalyse du stockage de l'hydrogène. [31]

Enfin, il est à noter que les MXenes semblent être prometteurs comme matériaux de filtrage.

II.3.3. Applications des Mxenes :

II.3.3.1. Application de stockage d'énergie :

Batterie : similaires au graphène, les MXene sont des matériaux d'électrodes candidats prometteurs pour les batteries lithium-ion et les supercondensateurs par l'intercalation d'ions Li dans les couches de MXene. En raison de leur grande variété de produits chimiques, il offre une performance plus ajustable par rapport au graphène élémentaire. Les MXenes sont des matériaux prometteurs pour les anodes LiB, car ils ont une excellente conductivité électronique, une plage de tension de fonctionnement basse, des barrières de diffusion basses favorables au rendement élevé et des propriétés mécaniques exceptionnelles invariantes à l'adsorption de Li. Contrairement aux matériaux typiques d'électrode de batterie à diffusion limitée, l'intercalation des ions dans les MXenes peut se produire à un taux élevé sans déprécier de manière significative leurs capacités de stockage d'énergie. Sur la base des calculs théoriques, il est prouvé que les MXenes ayant une faible pondération de formule (M_2X MXenes) sont les plus prometteuses en termes de capacité gravimétrique théorique.

Encouragé par la première application de Ti_2CT_x multicouches gravé au HF en tant que matériau d'anode dans les BIB, d'autres matériaux MXene, tels que $Ti_3C_2T_x$, $Mo_2TiC_2T_x$, Nb_2CT_x , V_2CT_x , $Nb_4C_3T_x$ et Mo_2CT_x , ont également été examinés en tant qu'anodes potentielles pour les BIB. [31]

Supercondensateur: Les supercondensateurs offrent un stockage d'énergie alternatif avec une densité de puissance rapide mais une densité d'énergie faible comparée aux batteries. Des efforts de recherche ont été faits sur l'amélioration de leur capacité volumétrique, c'est-à-dire la densité d'énergie par volume. En fonction de leurs mécanismes de charge-décharge, les supercondensateurs sont classés en condensateurs électriques à double couche (EDLC) ou en pseudo-condensateurs. En général, les pseudo-condensateurs possèdent des capacités volumétriques plus élevées et une stabilité au cyclage réduite. MXenes, avec leurs caractéristiques 2D, leurs grandes surfaces, se présentent comme des matériaux d'électrode prometteurs pour les super-condensateurs. $Ti_3C_2T_x$ MXenes les plus étudiés pour les super-condensateurs, les capacités volumétriques des électrodes libres $Ti_3C_2T_x$ MXene en

électrolytes neutres et basiques se sont avérées être de 300 à 400 F · cm³., qui est supérieure aux meilleurs EDLC à base de carbone .De plus, aucun changement de capacité n'a été signalé après 10000 cycles pour Ti₃C₂T_x électrode indiquant leur excellente cyclabilité.

Les composites à base de MXene ont ouvert une nouvelle voie dans divers systèmes de stockage d'énergie, en raison de l'effet synergique possible de la prévention de l'agglomération, facilitant la conductivité électronique, améliorant la stabilité électrochimique, renforçant la pseudo-capacité et minimiser les défauts des composants individuels.

Autres applications : Les systèmes de stockage d'énergie constituent l'application principale et la plus étudiée des MXenes. Cependant, en raison de leur composition chimique riche et de leurs structures variées, il existe potentiellement de nombreuses autres applications de MXene, telles que le support de stockage d'hydrogène photocatalyse biocapteur et purification des eaux usées [32]

Chapitre III : Partie expérimentale, élaboration et caractérisation

III.1. Introduction :

Le but de cette partie expérimentale est l'étude de l'élaboration du MXene éliminant l'élément A de la phase MAX (Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC) par un attaque chimique. Ce chapitre portera sur le protocole expérimental ainsi que sur les techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation, entrepris sur les poudres utilisées et les matériaux synthétisés dans notre investigation. Des caractérisations physico-chimiques ont été effectuées dans le but d'identifier le type de cette nouvelle phase obtenue.

Les techniques qui ont été employées sont : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), Raman spectroscopie et l'Analyseur de paramètres des semi-conducteurs.

III.2.les poudres utilisées :

Dans notre travail on a utilisé deux poudres de types MAX, le Ti_3SiC_2 et le Ti_2AlC avec une granulométrie de ~ 38 et $34 \mu m$, respectivement. Ces poudres sont fabriquées par Sandvik Heating Technology, Sweden, (Hallstahammar, Sweden) et disponibles sous le nom MAXthal 211 pour le Ti_2AlC (Fig III.1) et MAXthal 312 pour le Ti_3SiC_2 (Fig III.2).

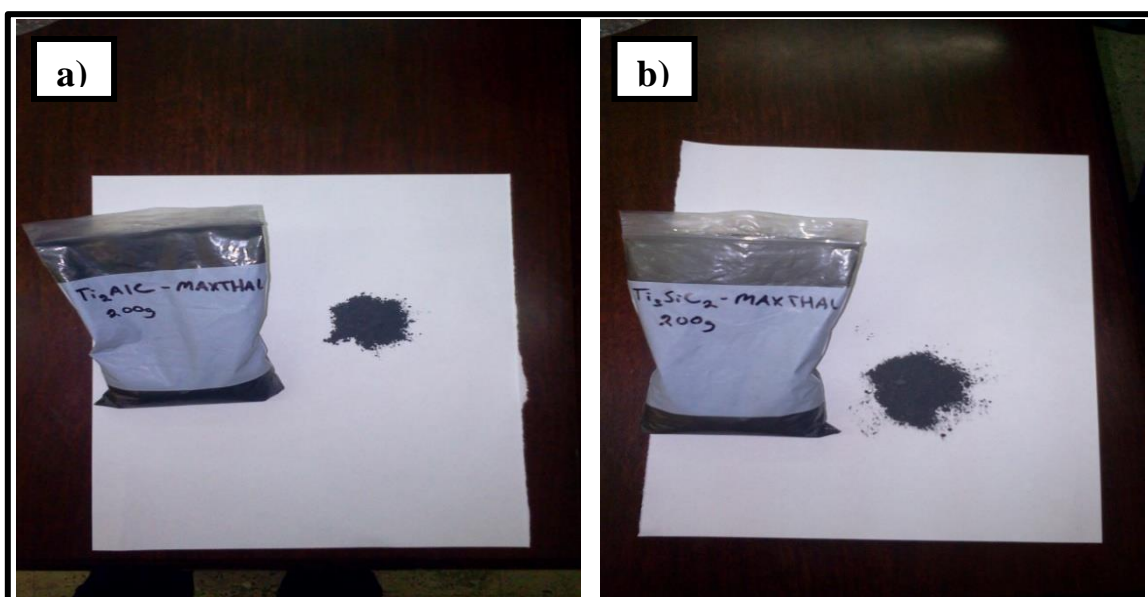


Figure III.1: a) Poudre de Ti_2AlC (MAXthal 211), b) Poudre de Ti_3SiC_2 (MAXthal 312).

III.3. Elaboration de MXene

Cette technique est basée sur deux étapes :

- Installation d'équipement.
- Traitement chimique des poudres de phase MAX.

III.3.1. Equipement :

a) La haute :

Avant de procéder vers le traitement chimique, on a d'abord fait la conception d'une haute pour faire l'attaque chimique de nos poudres à l'intérieur ; Cette dernière sert à protéger l'opérateur des gaz dégagés lors du traitement.

La haute est fabriquée à base du plexiglas avec les dimensions mentionnés dans la Figure III.2

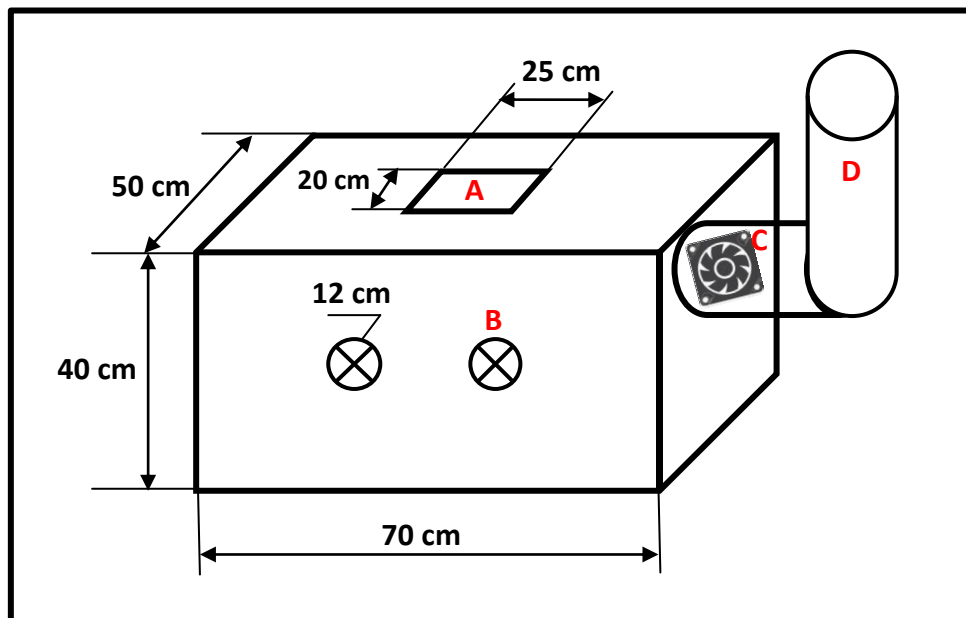


Figure III.2 : Schéma de la haute, A : ouverture, B trous pour manipulation, C : ventilateur, D : cheminé

Le ventilateur a pour but de dégager la vapeur toxique (gaz) produise lors du traitement vers l'extérieur à l'aide du cheminé représenté par le point D dans la figure III.2 La figure III.3 Montre la haute fabriquée.



Figure III.3 :La haute fabriquée.

b) L'agitateur magnétique:

L'agitateur a pour but d'agiter la poudre avec la solution d'attaque au cours du traitement pour assurer une bonne attaque chimique.



Figure III.4 : Agitateur magnétique.

c) Solution d'attaque chimique :

Pour faire le traitement chimique pour nos poudres on a utilisé une solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 40% (60 % HF + 40 % H₂O).



Figure III.5 :Acide fluorhydrique (HF) dilué à 40%.



Figure III.6 :L'installation d'équipement

III.3.2. Déroulement du traitement chimique :

a) Attaque chimique :

Cette opération sert à tasser la poudre de la phase MAX (10 gr de Ti_3SiC_2 ou de Ti_2AlC) petit à petit (pour éviter l'éjaculation du solution l'ors de la réaction) dans un b cher en plastique qui contient une quantité de 150 ml d'acide fluorhydrique (dilué à 40 %). Le traitement a été effectué pendant 2 heures en assurant l'agitation ; la solution finale obtenue a été mise après dans des boites en plastique, est laiss e dedans pendant 48 heures. La figure III.7 .montre la poudre de Ti_2AlC lors du traitement. Cette opération a été r alis e au niveau de notre département.



Figure III.7 : La poudre de Ti_2AlC lors du traitement.

b) La filtration de la poudre trait e:

Cette technique a pour but de précipité la poudre est la s par e de la solution pour faciliter sa récolte.

Principe :

La pompe crée une dépression et assure l'aspiration de l'air dans l'erlenmeyer. Le mélange à filtrer (la poudre obtenue) est alors aspiré au travers du papier filtre qui est posé sur l'entonnoir de Büchner et qui sépare le solide du liquide comme le montre la figure III.8. Cette opération a été réalisée au niveau de département de génie des procédés de notre université.



Figure III.8 : Système de filtration.

Après cette étape on a mis la poudre dans un dessiccateur (qui contient des billes de silicagel qui absorbe l'humidité à partir de notre poudre ce qui assure un bon séchage) relié à une pompe à vide (Figure III.9) pour une durée de 24 heures. Cette opération a été effectuée au niveau de département de génie des procédés de notre université.



Figure III.9 :Dessiccateur.

c) Traitement par ultrason (Sonication) :

Après un bon séchage, la poudre obtenue est mise sur une boîte en plastique à nouveau, l'ajoute du méthanol à ce dernier est nécessaire pour effectuer le traitement ultrasonore, avec un bain à ultrason (Figure III.10) dans le but de séparer les feuilletes de MXene.



Figure III.10 :Bain ultrasonore.

Le traitement par ultrason a été effectué avec les conditions suivantes:

- Bain remplis à fond par l'eau distillé.
- Température 28°C.
- Duré du l'opération est 75 minutes.
- La puissance et la fréquence sont standard.

Après ce traitement, la solution obtenue est filtrée et l'humidité est absorbée de mêmes manières citées au-dessus. Ce travail a été fait au niveau de département de génie des procédés de notre université.

Avant de procéder à la caractérisation des propriétés électriques des poudres de MXene obtenues, les poudres sont mises en forme par compactage au niveau du laboratoire SDM de notre département. Le compactage a été réalisé à froid et à sec d'une façon uniaxiale, la pression (10 tonnes) est alors appliquée dans une seule direction.

Nous avons utilisé une presse hydraulique uniaxiale de marque SPECAC de type MANUAL HYDRAULIC PRESS, capable de développer une force de compactage maximale d'une valeur de 25 Tonnes (Figure III.4).



Figure III.11 : Presse hydraulique uni-axiale (de type SPECAC).

III.4. Techniques de caractérisation :

Une caractérisation microstructurale par Diffraction des rayons X (DRX), observation et analyse chimique au microscope électronique à balayage a été réalisé.

III.4.1 -Diffraction des rayons X (DRX):

L'identification des phases a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant sur un diffractomètre de type PANalytical (X'Pert3 Powder) (FigureIII.12), l'opération a été effectuée au sein de le laboratoire de science des matériaux (USTHB, Alger).

La technique d'analyse par diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La source des rayons X est constituée d'un tube scellé à anticathode en cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Le diffractomètre est piloté grâce à un microordinateur comprenant les logiciels de commande, d'enregistrement et de traitement des résultats. Pour nos analyses, l'intervalle de balayage de l'angle de diffusion 2θ choisi est de 20 à 70° .

L'identification des phases a été faite avec le logiciel (X'Pert High Score Plus), qui permet d'identifier les phases par comparaison du diffractogramme de notre échantillon à ceux des matériaux de référence regroupées dans une banque de données PDF2 (Powder diffraction File), qui contient plus de 160 000 fiches.



FigureIII.12:Un diffractomètre de type PANALATICAL X'pert Pro.

III.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Pour des analyses micrographiques des échantillons traités, un microscope électronique à balayage (MEB) est nécessaire.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" figure II.13. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen, de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

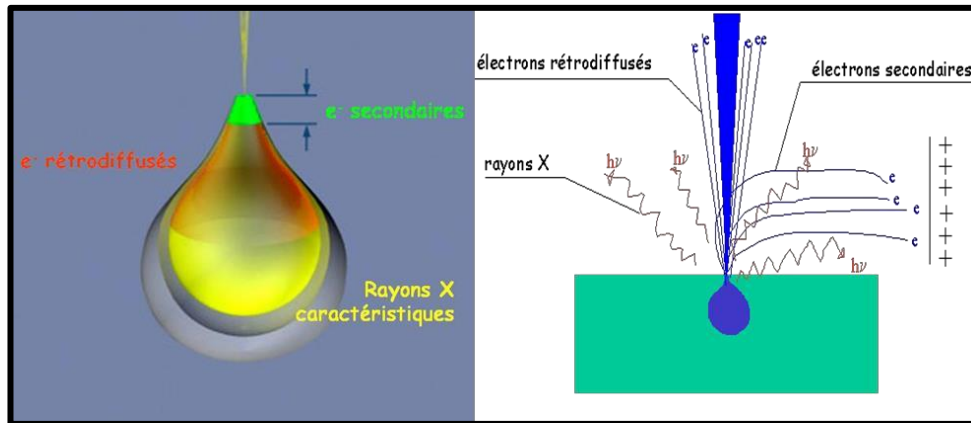


Figure III.13 : Poire d'interaction des trois principales radiations exploitées dans MEB.

La figure III.14 ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

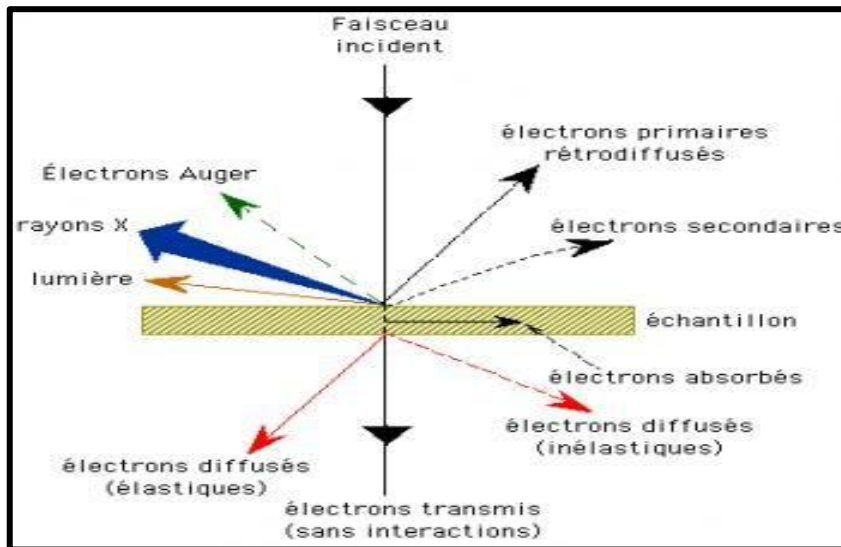


Figure III.14 : Illustration de l'interaction électron-matière

En principe un microscope électronique à balayage en générale possède 3 détecteurs (voir plus) un d'électron secondaire, un d'électrons rétrodiffusés et un de photon "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre voir l'illustration des trois rayonnements exploités figure III.14.

Notre but de faire la microscopie électronique à balayage (MEB) est de Vérifier sion a réussi à élaborer la MXene. L'analyse chimique par EDS nous permet de faire la quantification des différents éléments dans chaque phase avant et après l'élaboration de MXene.

Afin de pouvoir observer les phases obtenues par MEB, on a utilisé un Microscope électronique à balayage de type FEI Quanta 650 (Figure III.15) a filament en Tungstène, piloté par micro-ordinateur équipé d'un logiciel d'analyse de spectroscopie de dispersion des rayons X (EDS Energy dispersive X ray spectroscopy).

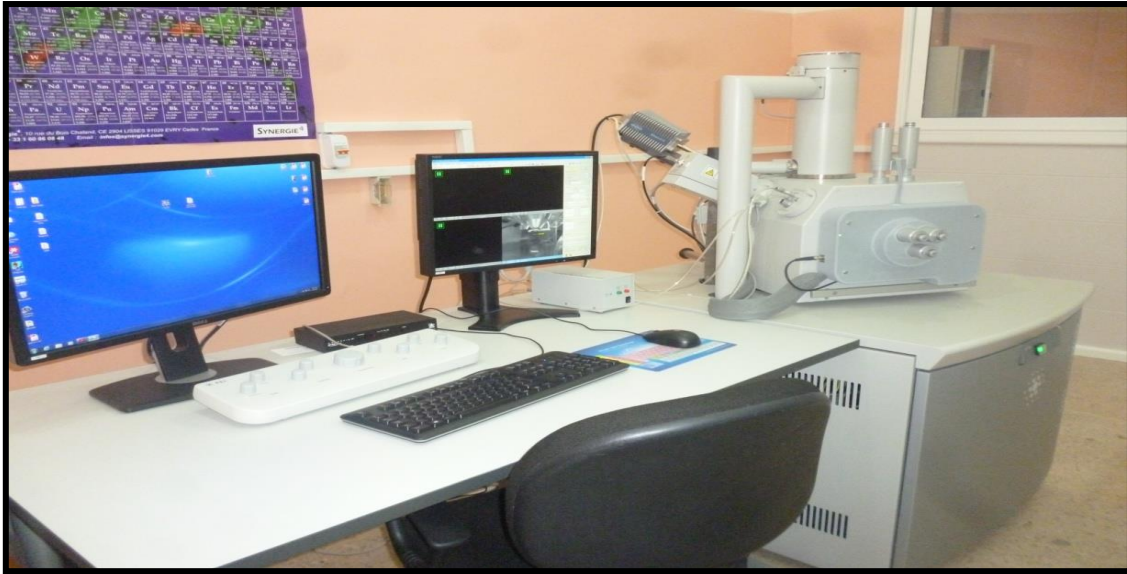


Figure III.15:Microscope électronique à balayage (FEI Quanta 650)

III.4.3. Propriétés électriques :

Pour la caractérisation des propriétés électrique de notre échantillon compacté ont a utilisé un analyseur de paramètres des semi-conducteurs de type (AGILENT 4156C) pour déterminer la résistivité. Cette opération a été effectuée au niveau du centre de développement en technologie avancée (CDTA, Baba hcen, Alger).



Figure III.16 : analyseur de paramètres des semi-conducteurs de type (AGILENT 4156C)

Chapitre IV : résultats et discussion

IV.1. Introduction

Notre travail consiste à étudier deux différents poudres de type MAX (Ti_3SiC_2) et le (Ti_2AlC).

Après avoir décrit les procédés utilisés. Ce présent chapitre regroupe les résultats portant sur l'élaboration et la caractérisation microstructurale de ces poudres.

IV.2. Représentation des poudres lors de l'attaque chimique :

Lorsque la poudre de Ti_2AlC a été placée dans la solution d'HF, des bulles, présumées être H_2 ont été observées, suggérant une réaction chimique (figure IV.1a)[33], chose qui n'était pas remarquable pour la poudre de Ti_3SiC_2 , suggérant un simple mélange de HF avec la poudre Ti_3SiC_2 sans réaction chimique visible (figure IV.1b).

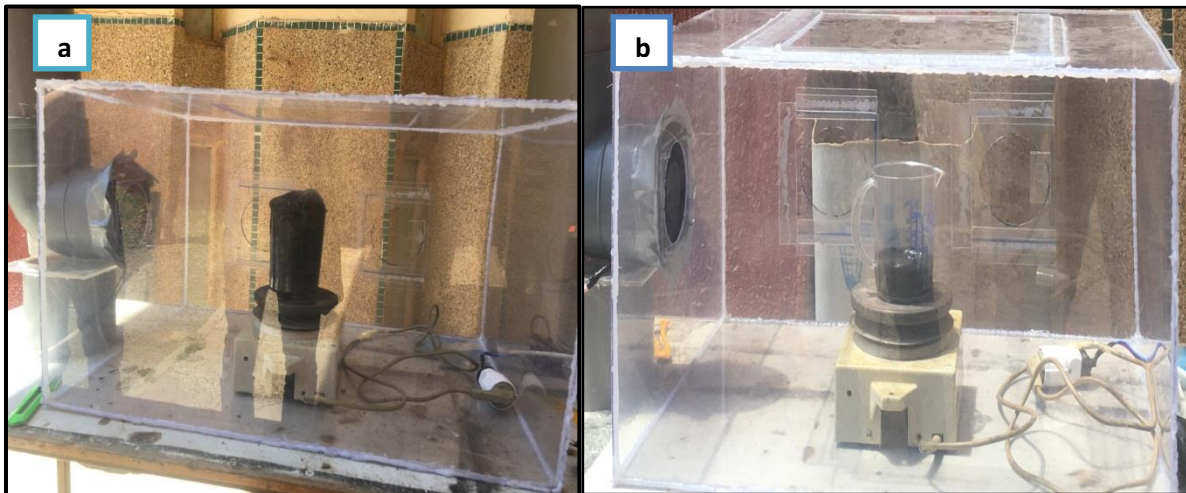


Figure IV.1 : représentation des poudres lors de l'attaque chimique,
a) $Ti_2AlC + HF$,b) $Ti_3SiC_2 + HF$.

IV.3 .Analyse par DRX

IV.3.1. Analyse par DRX des poudres Ti_2AlC et Ti_3SiC_2 avant traitement chimique :

Des diagrammes DRX typiques pour les produits de départ sont illustrés à la figure IV.2. Le diagramme DRX représenté dans la figure IV.2a) est celui de la poudre de Ti_2AlC (Maxthal211). Deux phases appartenant à la famille des phases MAX sont identifiées: Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 . Le raffinement Rietveld (par le logiciel MAUD) de diagramme de la poudre de Ti_2AlC (Maxthal 211) a montré qu'elle est composée d'environ 73% en poids de Ti_2AlC et d'environ 27% en poids de Ti_3AlC_2 (Tableau IV.1). Cela vient du fait que les poudres commerciales de Ti_2AlC ne sont pas monophasées, mais contiennent généralement des quantités importantes de la phase Ti_3AlC_2 [réfnab]. L'identification des pics de la poudre de Ti_3SiC_2 (Maxthal312) (figure IV.2b) indique qu'elle est composée de deux phases, environ 87% en poids de Ti_3SiC_2 et environ 13% en poids de TiC . Le carbure de titane (TiC) provient de la synthèse de la poudre, et est une phase d'impureté normale dans le Ti_3SiC_2 [Refradovic, youcef2]. Les pics de diffraction dans les diagrammes DRX (figure IV.2b) indiquent que toutes les poudres (Maxthal211, Maxthal312) sont hautement cristallisées. Les paramètres de réseau obtenus sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour ces phases.

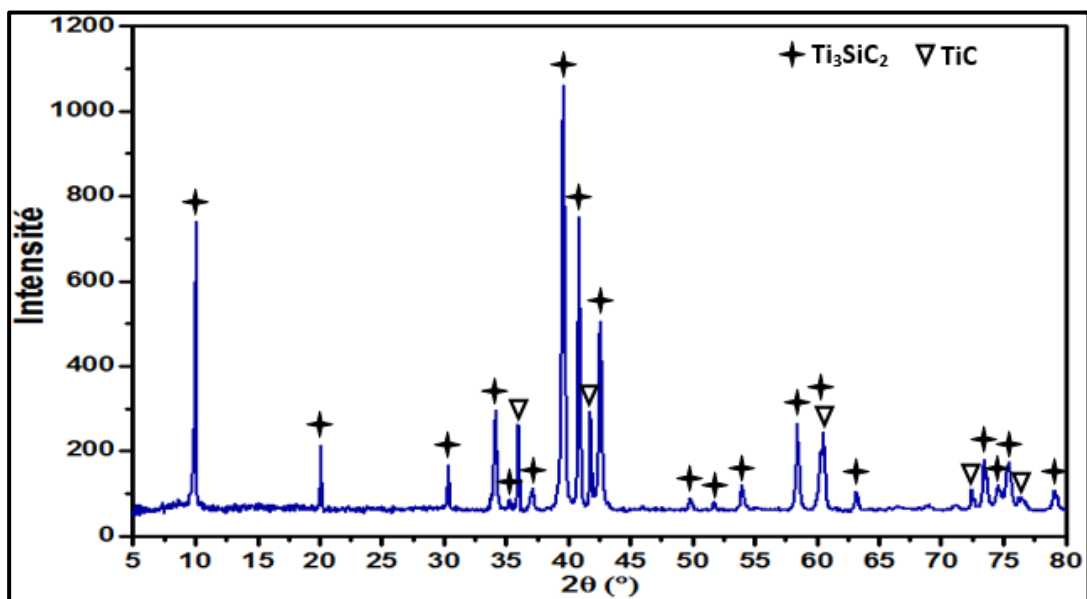


Figure IV .2 : Des schémas de fractionnement DRX de la poudre de départ Ti_3SiC_2

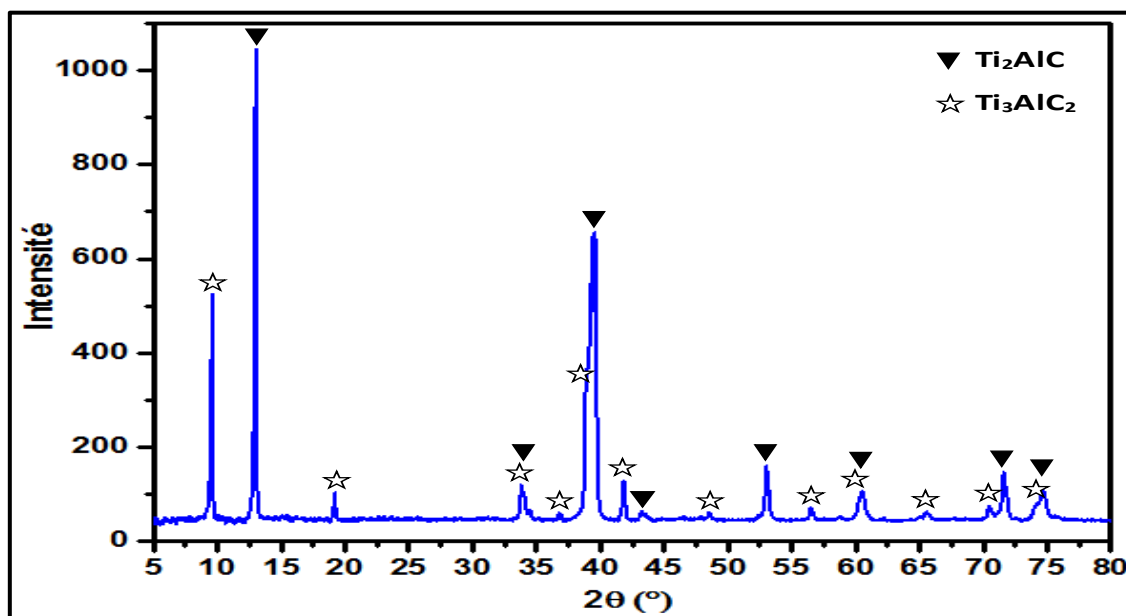


Figure IV .3 : Des schémas de fractionnement DRX de la poudre de départ Ti_2AlC .

	% enpoids	Paramètres de maille	
		c (nm)	$a = b$ (nm)
MXthal 211			
Ti_2AlC	70.5	1.3664	0.3059
Ti_3AlC_2	30.5	1.8539	0.3073
MXthal 312			
Ti_3SiC_2	87		
TiC	13		0.4317

Tableau IV : Résultats de raffinement Rietveld pour les diagrammes DRX des poudres (MXthal 211, MXthal 312)

IV.3.2. Analyse par DRX de la poudre Ti_2AlC après traitement chimique :

La figure IV.3 représente le diagramme DRX de la poudre MXthal 211 après l'attaque chimique. Après avoir traité le produit de réaction (MAXthal 211+HF) dans le méthanol avec un bain ultrasonore pendant 60min, on peut observer une diminution de l'intensité des pics DRX de la poudre. L'exfoliation mène à une perte du signal de diffraction [34], ce diagramme montre que les pic les plus intenses des phases Ti_2AlC et de Ti_3AlC_2 (à $2\theta \sim 39^\circ$ et 38.7° ,

respectivement)disparaître, aussi que les autres pics ont perdu leur intensité en comparant avec les pics DRX avant le traitement chimique (Figure IV.2b).

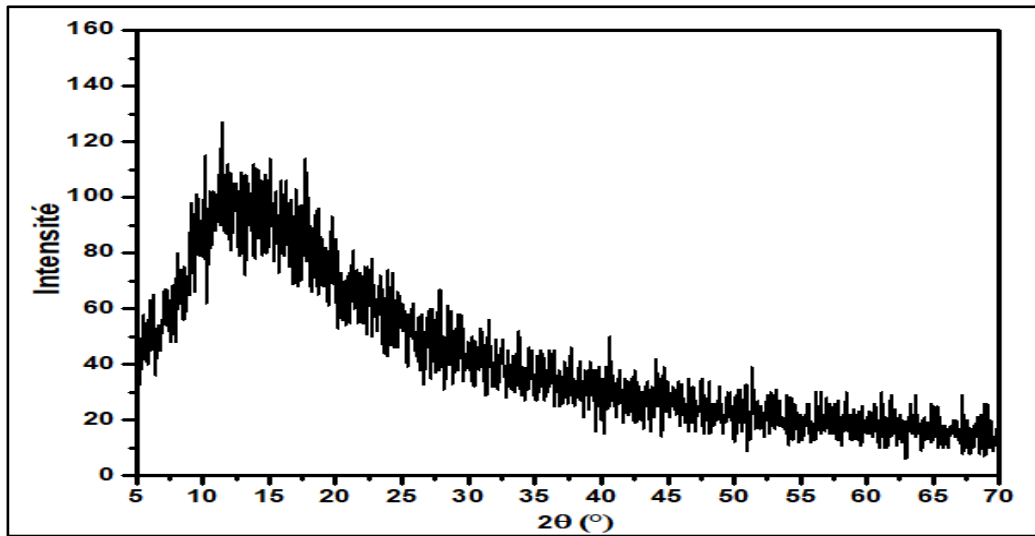


Figure IV.4 schéma de fractionnement DRX typiques pour la poudre (Ti_2AlC) après traitement chimique.

On n'a pas fait la DRX pour la poudre de Ti_3SiC_2 attaquée par HF puisqu'on n'a vu aucun signe de réaction chimique lors du traitement, et on va démontrer ça par l'analyse par MEB.

IV.4. La Spectroscopie Raman :

Les spectres Raman de Ti_3AlC_2 avant et après traitement par HF sont montrés à la figure IV.6. Les pics I, II et III ont disparu après le traitement, tandis que les pics IV, V et VI ont fusionné, se sont élargis et rétrogradés. Un tel rétrogradage a été observé dans les spectres Raman [34], dans notre travail les mêmes pics Figure IV.5 ont disparu après l'attaque chimique on comparant nos résultats des spectres Raman avec celle de la figure IV.6 et la disparition de TiO_2 et carbone indiquant qu'il y a eu une réaction chimique entre le Ti_2AlC le HF avec une possibilité de rétrogradage ou disparition de Al .

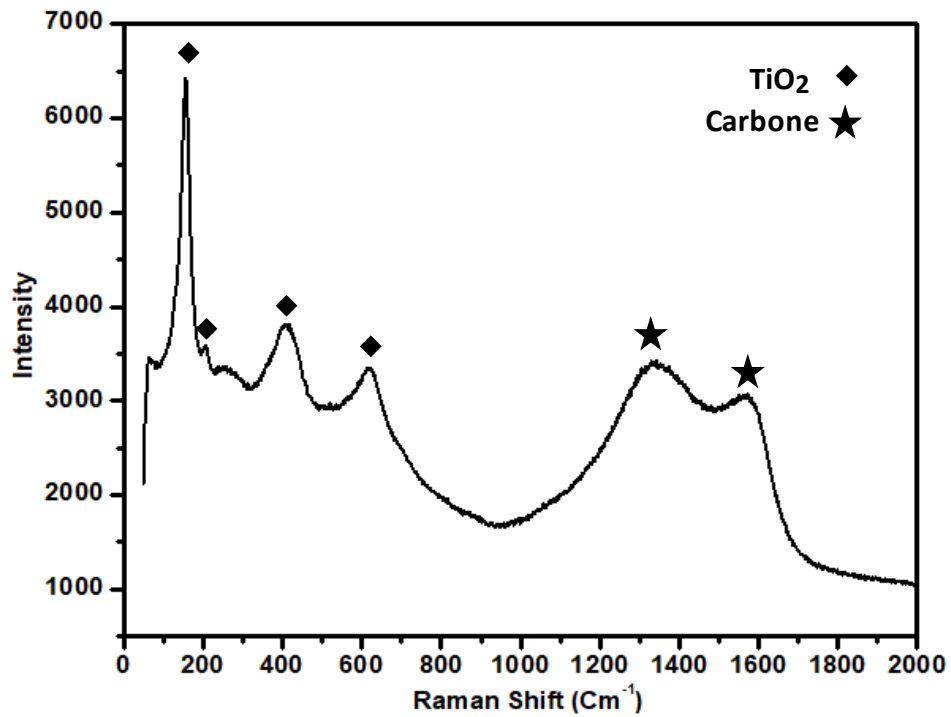


Figure IV.5 : Spectre Raman de la poudre après traitement par ultrason.

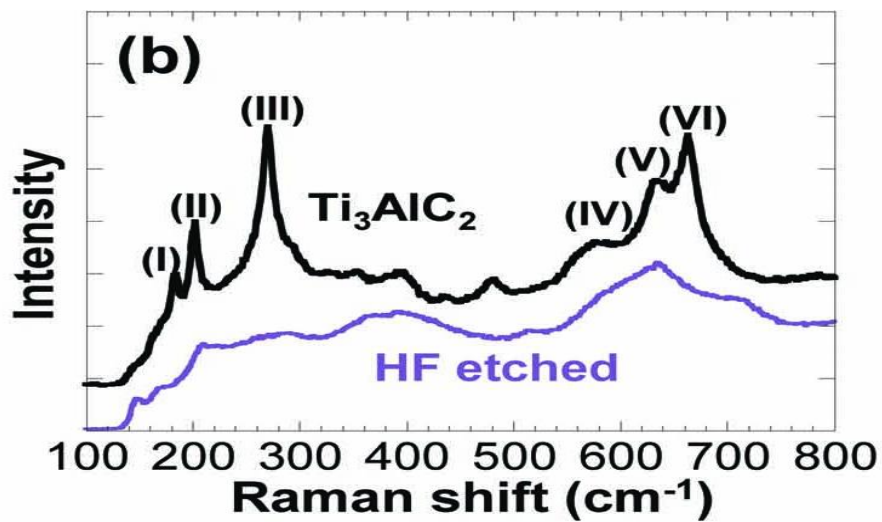


Figure IV.6 : Spectre Raman de la poudre de Ti₃AlC₂ avant et après traitement par HF[34]

IV.5.Observations au microscope électronique (MEB) :

IV.5. 1.Microstructure MEB des poudres avant traitement :

La figure IV.5et IV.6 montre respectivement la microstructure des poudre phases MAX (Ti_3SiC_2) et le (Ti_2AlC) avant le traitement chimique.On peut observer que les particules de Ti_2AlC et Ti_3SiC_2 ont des formes irrégulières (agglomérats gros et fins). Les encarts des figuresIV.5. et 6) illustrent la structure nanolaminée caractéristique de Ti_2AlC et Ti_3SiC_2 , respectivement.

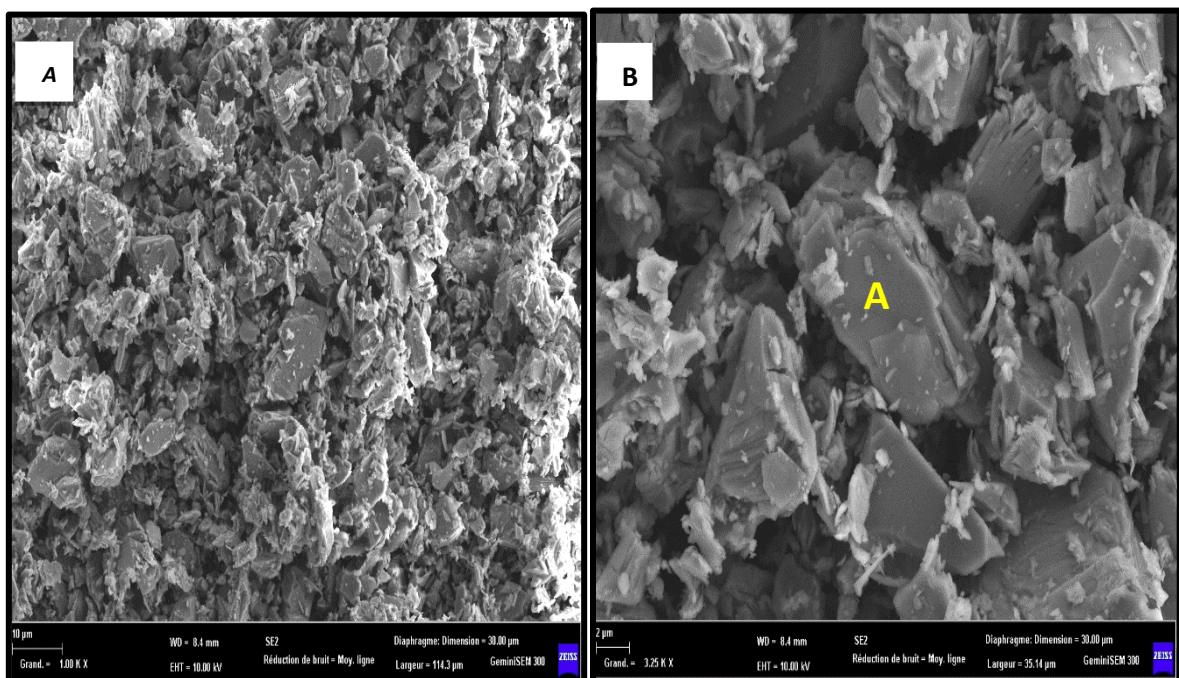


Figure IV.7 : microstructure électronique à balayage de la poudre (Ti_3SiC_2) .

(A): agrandissement x 1000, (B) : agrandissement x3250.

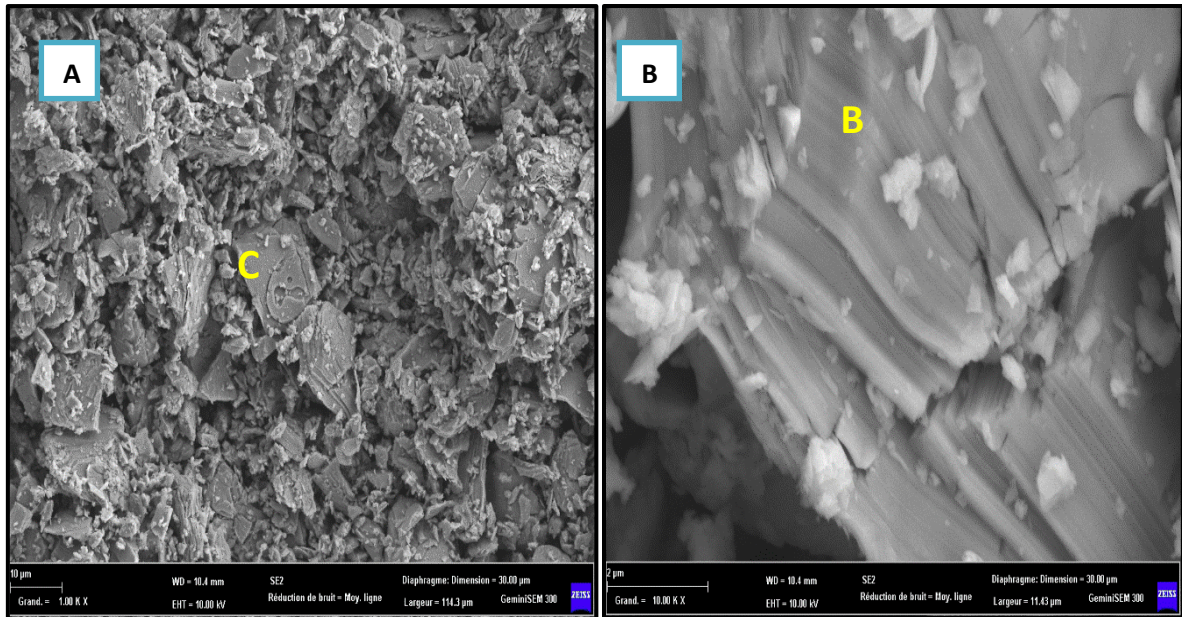


Figure IV.8 : microstructure électronique à balayage de la poudre (Ti_2AlC):

A) agrandissement x 1000, (B) : agrandissement x 10000.

A l'aide du Microanalyse par dispersion d'énergie (EDS) on peut bien assurer l'existence du phase MAX (Ti_3SiC_2) dans la poudre MAXthal 312 à partir la quantité des éléments ($Ti=52.17$), ($Si=18.61$) et ($C=29.22$) présent dans le point A dans la figure IV.7, qui est très proche de la stœchiométrie de Ti_3SiC_2 . Pour la poudre MAXthal 211, l'analyse de différentes particules a montré l'existence de deux phases (Ti_2AlC et Ti_3AlC_2) représenté par le point B et C dans la figure IV.8.

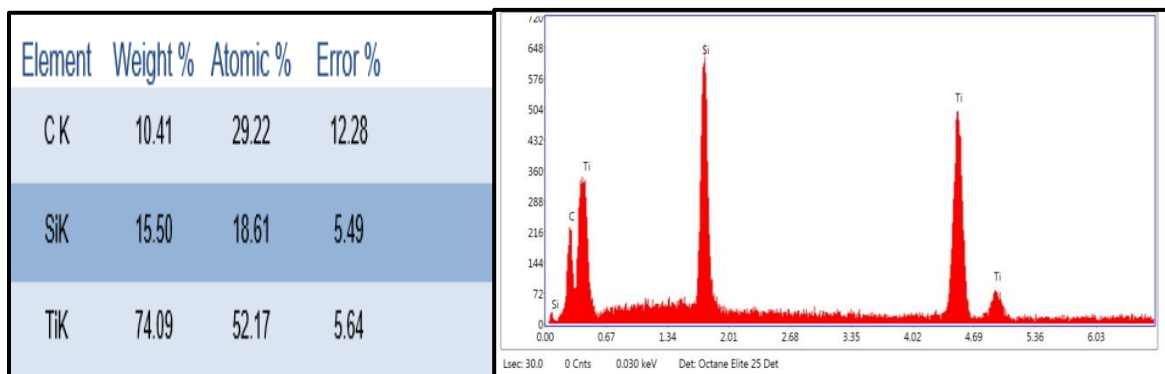


Figure IV.9 :Analyse chimique par EDS de point A dans la figure IV.7.

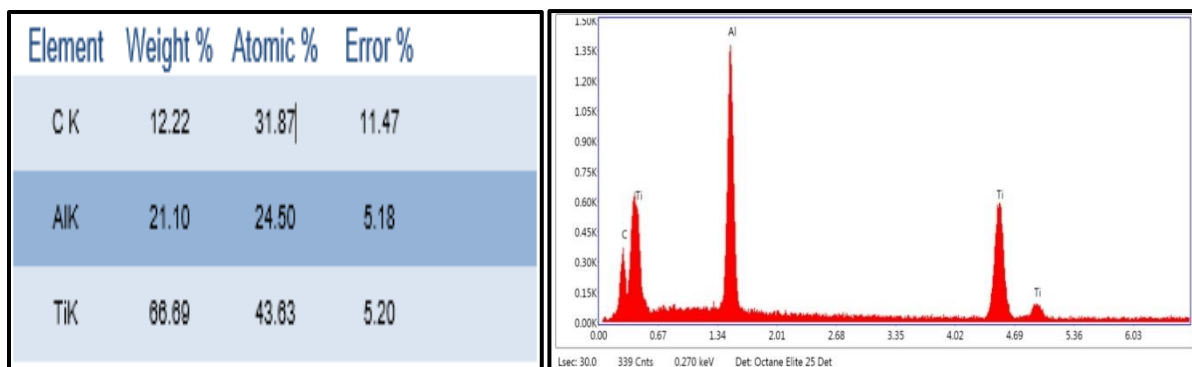


Figure IV.9 : Analyse chimique par EDS de point B dans la figure IV.8.

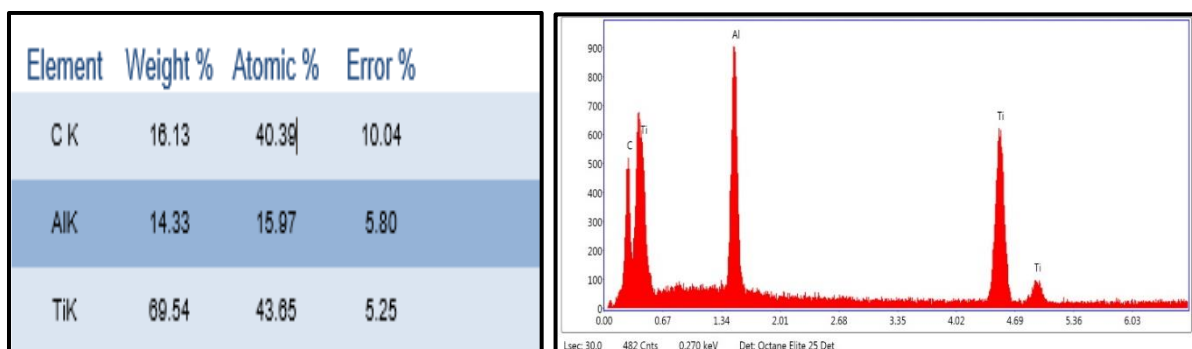


Figure IV.10 : Analyse chimique par EDS de point C dans la figure IV.8.

IV.5. 2.Microstructure MEB des poudres après traitement :

La Figure IV.9 montre les produits obtenus après l'attaque chimique par HF.

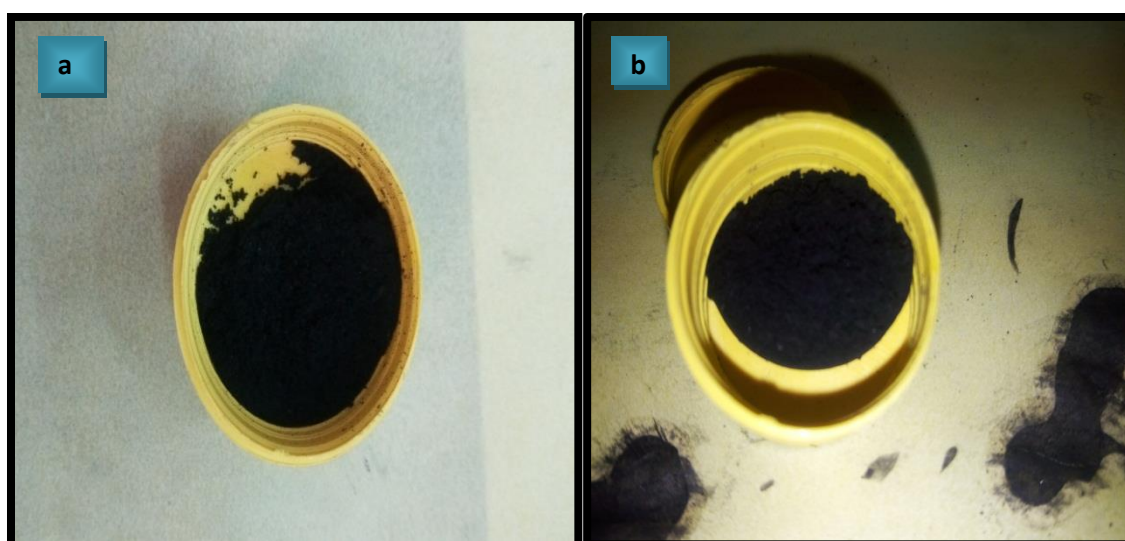


Figure IV.11 : la poudre obtenue après le traitement chimique. a) Ti_2AlC , b) Ti_3SiC_2

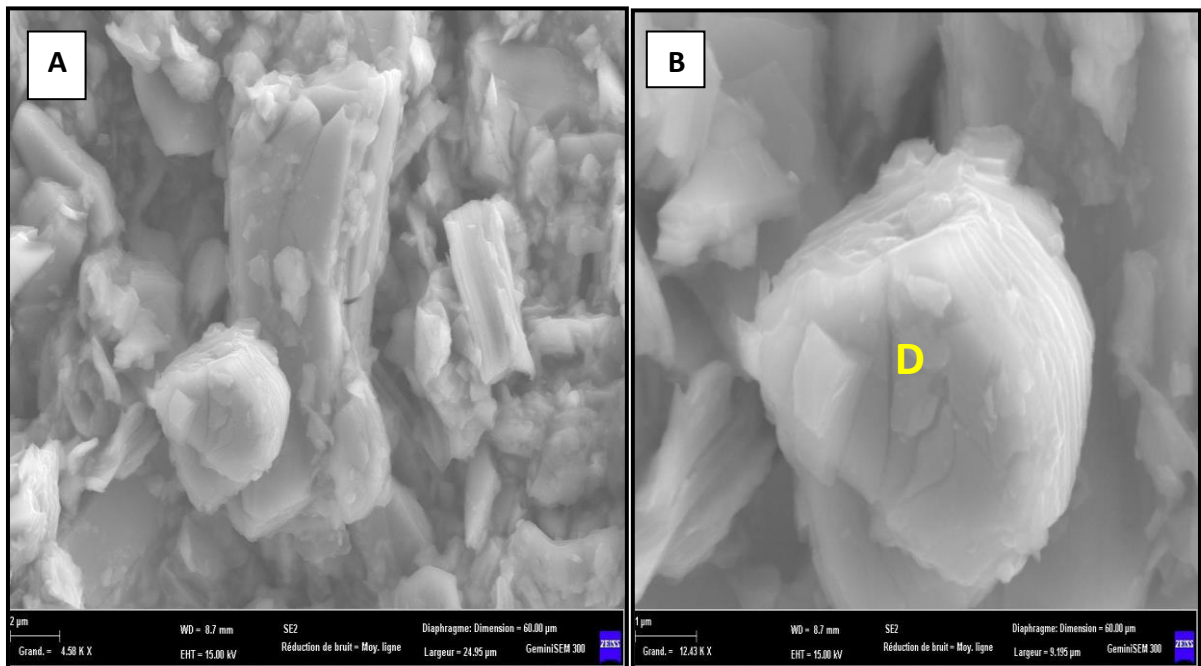


Figure IV.12 : microstructure électronique à balayage de la poudre (Ti_3SiC_2) après le traitement chimique.

a) agrandissement x 4500, b) agrandissement x 12500.

La figure IV.12 montre la poudre de Ti_3SiC_2 après traitement par HF, on peut bien observer que la morphologie des particules de la poudre finale n'a pas été changée par rapport à la poudre de Ti_3SiC avant traitement ; l'analyse par EDS a révélé que la composition chimique n'a pas été modifiée tout en gardant presque la même stœchiométrie (Figure IV.13) indiquant qu'aucune réaction chimique entre le Ti_3SiC_2 le HF n'est produite. Ce qui est en concordance avec la littérature, ou il a été montré que l'HF ne peut pas retirer l'élément A de la phase Ti_3SiC_2 .

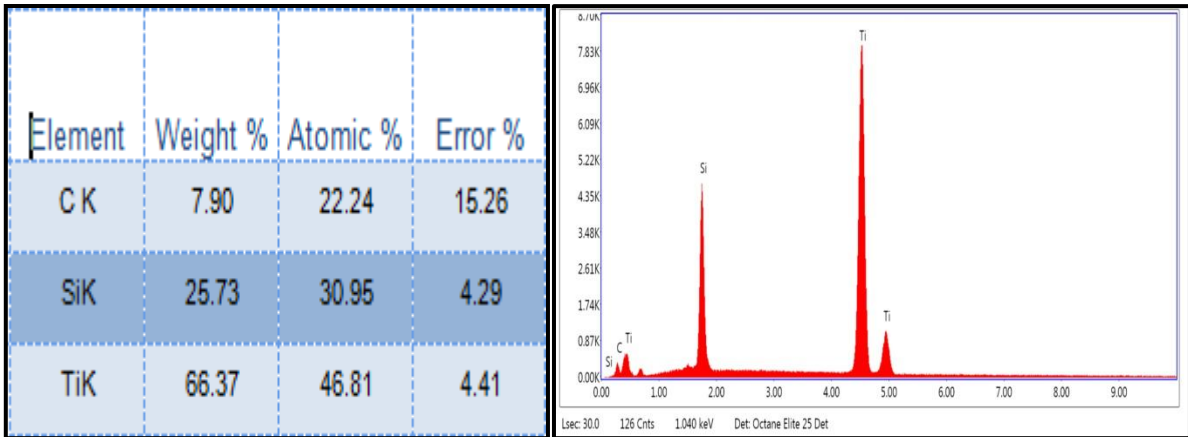


Figure IV.13 : Analyse chimique par EDS de point D dans la figure IV.12.

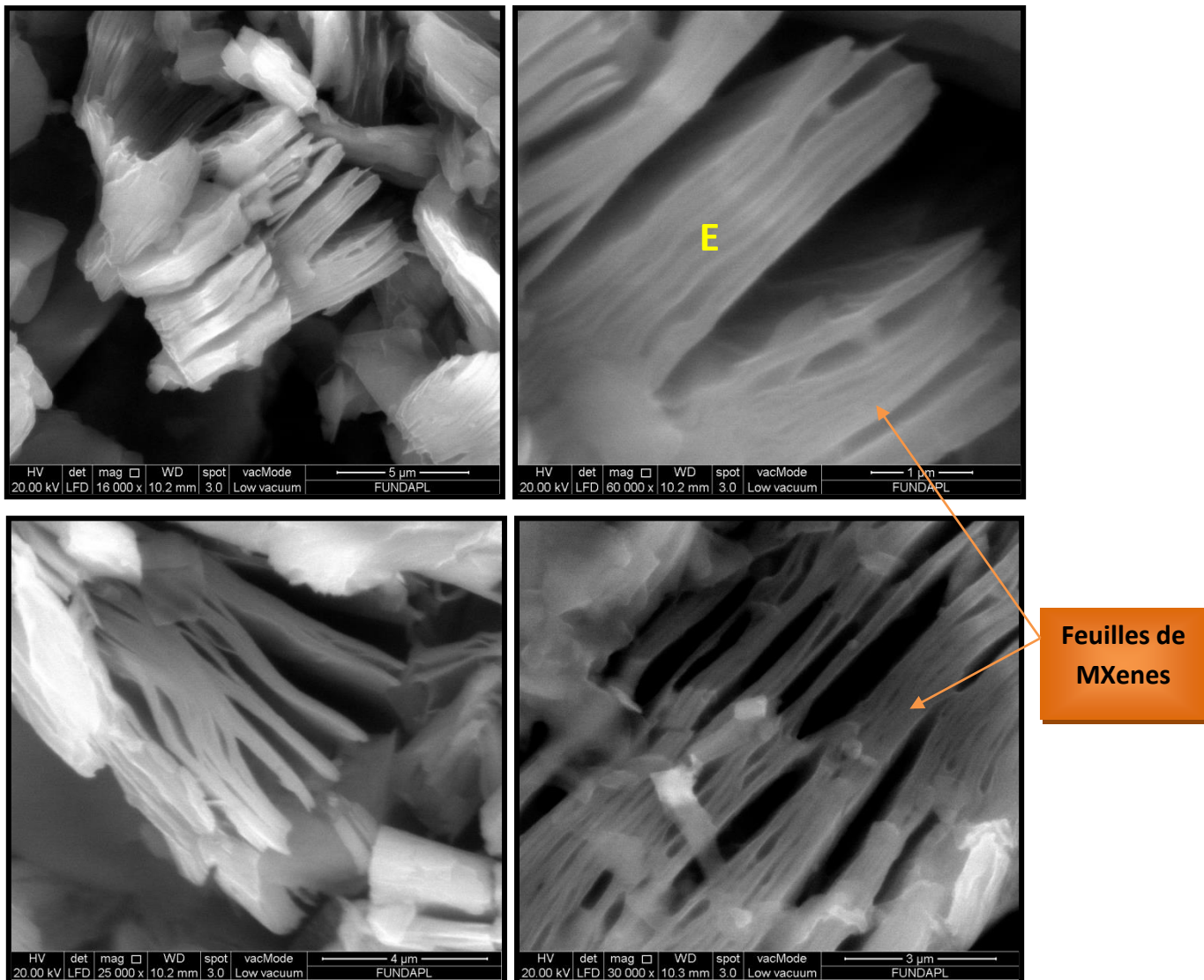
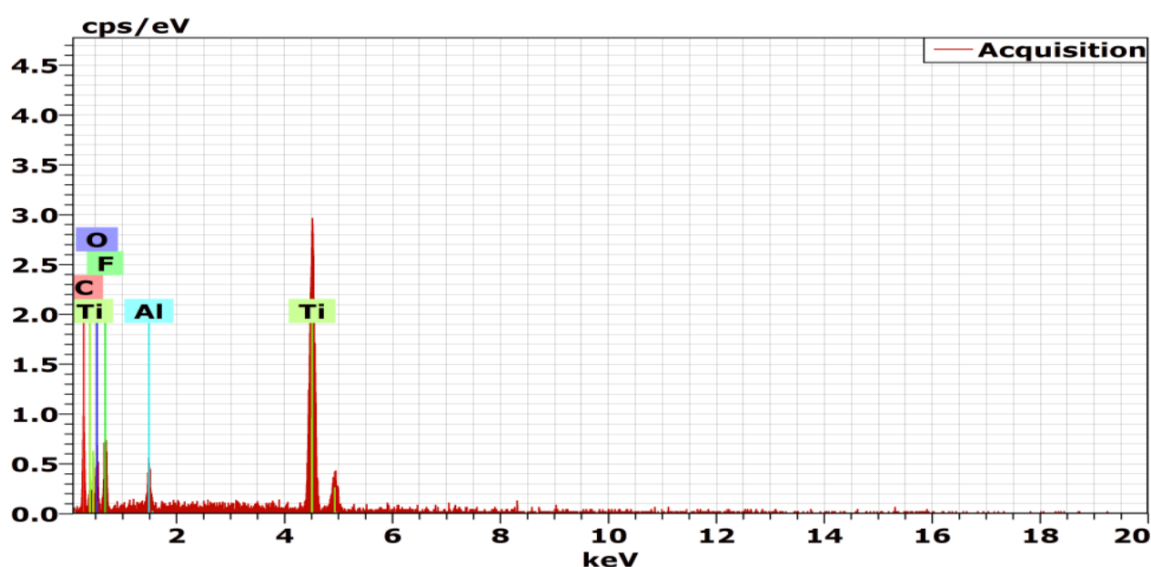


Figure IV.14 : microstructure électronique à balayage de la poudre (Ti_2AlC) après le traitement chimique.

La Figure IV.14 montre la poudre de Ti_2AlC après traitement par HF, on observe un grand changement structural de la poudre finale par rapport à la poudre de Ti_2AlC avant traitement, la structure obtenue est lamellaire (feuilles des MXene); l'analyse par EDS a révélé que la composition chimique a été modifiée (Figure IV.15) indiquant qu'il y a une réaction chimique entre le Ti_2AlC et le HF. Ce qui est en parallèle avec la littérature et l'apparition de vide entre les couches a montré que l'HF retire l'élément Al de la phase Ti_2AlC .



Spectrum: Acquisition

Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (3 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
titane	K-series	3365	40.42	35.60	15.10	4.20
carbone	K-series	389	22.83	20.11	34.00	20.82
fluor	K-series	370	24.99	22.01	23.53	23.15
oxygène	K-series	255	23.26	20.49	26.01	24.53
aluminium	K-series	264	2.04	1.80	1.35	0.64

Total: 113.55 100.00 100.00

Figure IV.15 : Analyse chimique par EDS de point E dans la figure IV.14.

Conclusion

Compared with the intensive studies on graphene, investigations on MXene are still in embryonic stages. Many opportunities and challenges exist simultaneously. These include the preparation of bare MXenes; the ex-foliation of new MXenes; the studies on their 1D forms [76, 77]; the practical measurements of their magnetic, elastic, and optical properties; and their potential applications. All await further research efforts and increased understanding. We are convinced that this new class of 2D materials has good potential, and we hope more researchers will explore this area of materials and produce significant scientific developments.

L'approche utilisée dans cette étude semble prometteuse et permet d'envisager la synthèse d'un grand nombre de phases MAX permettant la synthèse ultérieure de MXenes.



figure IV.16

R=0.8 om

Références bibliographiques

- [1] K. S. Novoselov , A. K. Geim , S. V. Morozov , D. Jiang , Y. Zhang , S. V. Dubonos , I. V. Grigorieva , A. A. Firsov , *Science* **2004** , 306 , 666 .
- [2] P. Joensen, R. F. Frindt , S. R. Morrison, *Mater. Res. Bull* 1986, 21, 457.
- [3] D. Pacilé , J. C. Meyer , C. O. Girit, A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92 , 133107 .
- [4] R. Ma, T. Sasaki, *Adv. Mater.* 2010 , 22 , 5082 .
- [5] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An , R. S. Ruoff , *Nano Lett.* **2008** , 8 , 3498 .
- [6] A. K. Geim and K. S. Novoselov, THE RISE OF GRAPHENE, Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, University of Manchester, Oxford Road M13 9PL, United Kingdom, *nature material*, Vol 6, March 2007.
- [7] H. Nowotny. Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den Elementen C, Si, Ge, Sn. *Prog. Solid State Chem* 5, 27 (1971). 7
- [8] M. W. Barsoum. Physical properties of the MAX phases. In *Encyclopedia of Materials : Science and Technology (Second Edition)*, pages 1 – 11. Elsevier, Oxford, second edition , edition (2006). 7, 13
- [9] A. Mockute, P. O. Å. Persson, F. Magnus, A. S. Ingason, S. Olafsson, L. Hultman, and J. Rosen. Synthesis and characterization of arc deposited magnetic (Cr, Mn) 2AlC MAX phase films. *Physica Status Solidi RRL* 8 (5), 420–423 (2014). 8, 11
- [10] Z. Liu, E. Wu, J. Wang, Y. Qian, H. Xiang, X. Li, Q. Jin, G. Sun, X. Chen, J. Wang, and M. Li. Crystal structure and formation mechanism of $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ MAX phase. *Acta Materialia* 73, 186 – 193 (2014). 8
- [11] W. Yu, V. Mauchamp, T. Cabioch, D. Magne, L. Gence, L. Piraux, V. Gauthier-Brunet, and S. Dubois. Solid solution effects in the $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_x\text{N}_y)$ MAX phases : Synthesis microstructure, electronic structure and transport properties. *Acta Materialia* 80, 421 – 434 (2014). 8, 16

- [12] T. Cabioch, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen, and M.W. Barsoum. Tailoring of the thermal expansion of $\text{Cr}_2(\text{Al}_x, \text{Ge}_{1-x})\text{C}$ phases. *Journal of the European Ceramic Society* 33(4), 897–904 (2013). 8
- [13] N.V. Tzenov and M.W. Barsoum. Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2 . *Journal of American Ceramic Society* 83(4), 285 (2000). 9
- [14] N.F Gao, J.T Li, D. Zhang, and Y. Miyamoto. Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society* 22(13), 2365 – 2370 (2002). 9
- [15] C.C. Zhu, X.K. Qian, X.D. He, and H.Z. Xian. Combustion synthesis and thermal stability of Ti_3AlC_2 . *Rare Metal Mater Eng* 38, 86 (2009). 9
- [16] Z.Q. Sun, M.S. Li, L.F. Hu, X.P. Lu, and Y.C. Zhou. Surface chemistry, dispersion behavior and slip casting of Ti_3AlC_2 suspensions. *Journal of the American Ceramic Society* 92(8), 1695 (2009). 9
- [17] X.H. Wang and Y.C. Zhou. Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti_3AlC_2 ceramic. *Journal of Materials Chemistry* 12(3), 455 (2002). 9
- [18] M.W. Barsoum. *Fundamentals of ceramics*. Mc Graw-Hill, 1997.
- [19] L. Farber and M.W. Barsoum. Isothermal sections in the CrGaN system in the 650 – 1000 °C temperature range. *J. Mater. Res.*, 14 :25602566, 1999.
- [20] Y. Du, J.C. Schuster, H. Seifert, and F. Aldinger. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system. *J. Amer. Cer. Soc.*, 83 :197203, 2000.
- [21] M.W. Barsoum. The $\text{Mn}+1\text{AX}_n$ phases : a new class of solids ; thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid St. Chem.*, 28 :201281, 2000.
- [22] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, and M. Radovic. Ti_3SiC_2 : a layered machinable ductile carbide. *Interceram*, 49 :226233, 2000.
- [23] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, A. Zavaliangos, and S.R. Kalidindi. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 - Part II :effect of grain size and deformation temperature. *J. Amer. Cer. Soc.*, 82(10) :28552860, 1999.

- [24] E.H. Kisi, J.A.A. Crossley, S. Myhra, and M.W. Barsoum. Structure and crystal chemistry of Ti_3SiC_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 59(9), 1437 – 1443 (1998). 15.
- [25] N.I. Medvedeva, D.L. Novikov, A.L. Ivanovsky, M.V. Kuznetsov, and A.J. Freeman. Electronic properties of Ti_3SiC_2 -based solid solutions. *Phys. Rev. B* 58, 16042–16050 Dec (1998). 15.
- [26] Babak Anasori, Yu Xie, Majid Beidaghi, Jun Lu, Brian C. Hosler, Lars Hultman, Paul R. C. Kent, YuryGogotsi, and Michel W. Barsoum. Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes). *ACS Nano*, 9(10):9507–9516, 2015.
- [27] OlhaMashtalir, Maria R. Lukatskaya, Meng-Qiang Zhao, Michel W. Barsoum, and YuryGogotsi. Amine-Assisted Delamination of Nb_2C MXene for Li-Ion Energy Storage Devices. *Advanced Materials*, 27(23):3501–3506, 2015.
- [28] J. Halim, S. Kota, M.R. Lukatskaya, M. Naguib, M.-Q. Zhao, E.J. Moon, J. Pitock, J. Nanda, S.J. May, and M.W. Gogotsi, Y.andBarsoum. Synthesis and Characterization of 2D Molybdenum Carbide (MXene). *Advanced Functional Materials*, 26(18):3118–3127, 2016.
- [29] C. Zhang, S.J. Kim, M. Ghidui, M.-Q. Zhao, M.W. Barsoum, V Nicolosi, and Y. Gogotsi. Layered Orthorhombic $Nb_2O_5@Nb_4C_3 T_x$ and $TiO_2@Ti_3C_2 T_x$ Hierarchical Composites for High Performance Li-ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 26(23):4143–4151, 2016.
- [30] Maria R. Lukatskaya, OlhaMashtalir, Chang E. Ren, Yohan DallAgnese, Patrick Rozier, Pierre Louis Taberna, Michael Naguib, Patrice Simon, Michel W. Barsoum, and YuryGogotsi. Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. *Science*, 341(6153):1502–1505, 2013.
- [31] Damien Magne. Synthèse et structure électronique de phases MAX et MXènesThèseMilieuxdenses, matériaux et composants. Poitiers :Université de Poitiers, 2016.
- [32]Lu Shi. From MAX to MXenes: synthesis, characterization and electronic properties. *Materials*. Université Grenoble Alpes, 2017. English.
- [33]M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L.Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Adv. Mater.* 2011, 23,4248 – 4253;
- [34] M. Naguib , Dr. M. Kurtoglu , Dr. V. Presser , Dr. J. Niu , M. Heon ,Prof. Y. Gogotsi , Prof. M. W. BarsoumDepartment of Materials Science and EngineeringDrexelUniversity

