

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de génie Mécanique

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Ingénierie des matériaux et des surfaces

**La synthèse de la phase MAX Cr₂AlC et de son dérivé
MXènes Cr₂CTx (étude tribologique Ni-Cr₂Tx)**

Réalisé par :

MEDJIR Nassim

Encadré par :

Pr. Hadji Mohammed

Dr. BENOMAR Hiba

2023/2024

Remerciement

Avant tout nous remercions Allah le tout puissant, qui nous a donné, la volonté, le courage et la patience et qui a guidé nos pas vers le droit chemin durant nos années d'études.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous souhaiterons témoigner toute notre gratitude.

*Tout d'abord, j'adresse toute ma reconnaissance à notre Promoteur **Pr. HADJI Mohammed** et Co-promotrice, **Dr. Hiba BENOMAR**, de m'avoir initié à la recherche et de m'avoir proposé ce sujet passionnant. Merci d'avoir suivi ce travail avec grande disponibilité, ainsi que pour votre patience, votre soutien et vos conseils.*

*Je suis très reconnaissant à **Dr. BENAMOR Abdessabour**, pour leurs conseils et participation et toutes personnes qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce mémoire de fin d'études.*

*Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à ma mère **Z. HAMMAR**, dont l'amour, le soutien et les sacrifices ont toujours été une source d'inspiration et de force pour moi. C'est grâce à elle que j'ai pu surmonter les obstacles et avancer avec détermination. Son dévouement et sa bienveillance m'ont permis d'accomplir ce travail avec confiance. À ma femme **K. BOUDJEMIA**, je remercie également pour sa compréhension et son soutien, qui m'ont été précieux durant cette période.*

Egalement, nous remercions les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin nous tenons à témoigner toute notre gratitude et reconnaissance à nos familles et nos amis pour leur confiance et soutien infaillible tout au long de ce processus.

RESUME

Ce mémoire présente un travail de recherche sur la synthèse de la phase MAX Cr₂AlC ainsi que de son dérivé MXène Cr₂CTx. La phase MAX Cr₂AlC a été synthétisée en utilisant la méthode de sel fondu, permettant une production rapide et efficace. Pour la synthèse des MXènes, une méthode alternative a été employée afin d'optimiser les propriétés des poudres obtenues. Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) pour confirmer leur structure et leur composition. Les résultats montrent que la méthode de sel fondu est efficace pour la synthèse de Cr₂AlC, et que la méthode alternative de synthèse des MXènes offre des perspectives intéressantes pour l'amélioration des matériaux dérivés.

ملخص

MXene Cr₂CTx بالإضافة إلى مشتقه MAX Cr₂AlC تقدم هذه الأطروحة أعمالاً بحثية حول تخليق الطور ، تم تصنيع مرحلة MXenes باستخدام طريقة الملح المنصهر، مما يتيح إنتاجاً سريعاً وفعالاً. لتخليق MAX Cr₂AlC تم تصنيع مرحلة استخدام طريقة بديلة لتحسين خصائص المساحيق التي تم الحصول عليها. تم تشخيص العينات المحضرة بتقنية حيود الأشعة ، وأن Cr₂AlC للتأكد من بنيتها وتركيبها. أظهرت النتائج أن طريقة الملح المنصهر فعالة في تصنيع (XRD) السينية ، توفر آفاقاً مثيرة للاهتمام لتحسين المواد المشتقة MXenes الطريقة البديلة لتكوين

Abstract

This thesis presents a research study on the synthesis of the MAX phase Cr₂AlC and its derivative MXene Cr₂CTx. The MAX phase Cr₂AlC was synthesized using the molten salt method, allowing for rapid and efficient production. For the synthesis of MXenes, an alternative method was employed to optimize the properties of the obtained powders. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) to confirm their structure and composition. The results show that the molten salt method is effective for the synthesis of Cr₂AlC, and that the alternative method for synthesizing MXenes offers promising prospects for the improvement of derivative materials.

Sommaire

Remerciement	I
RESUME	II
LISTE DES FIGURE	V
LISTE DES TABLEAUX	VIII
INTRODUCTION GENERALE	IX

Chapitre 1 : BIBLIOGRAPHIE SUR LES PHASE MAX ET MXENES 1

Partie 1 : Phases MAX.....	2
1.1 Histoire et découverte.....	2
1.2 Structure cristalline des phases MAX.....	2
1.2.1 Liaisons atomiques :	3
1.2.2 Propriétés de la phase MAX.....	4
1.2.2.1 Élastique propriétés du Phases MAX	4
1.2.2.2 Comportement élastique non linéaire	7
1.2.2.3 Comportement mécanique et mécanismes de déformation	7
1.2.3.1 Propriétés mécaniques des phases MAX.....	9
1.2.3.2 Résistance au choc thermique.....	10
1.2.3.3 Propriété de résistance à l'oxydation	11
1.3 Solutions solides de phases MAX	13
1.4 Comportement de guérison des fissures des phases MAX.....	15
1.4.1 Comportement de guérison des fissures des phases MAX et de leurs composites .	16
1.5.1 Méthode de frittage sans pression	18
1.5.2 Méthode assistée par sel fondu	19
1.5.3 Synthèse/frittage sous protection de sels fondus (MS^3).....	20
Partie 2 : De phase MAX à MXenes.....	22
2.1 Synthèse des MXènes.....	22
2.1.1 $Ti_3C_2T_x$ MXène	24
2.1.2 Cr_2CT_x MXène	26
2.2 Propriétés des MXènes.....	27
2.2.1 Propriétés chimiques.....	28
2.2.2 Propriétés mécaniques	29
2.2.3 Propriétés électroniques.....	30
2.3 Application des MXènes	31
2.3.2 Applications énergétiques des MXènes.....	32
2.3.2.1 Batteries	32
2.3.2.2 Super condensateur	34
2.3.2.3 Système de protection contre les interférences électromagnétiques.....	35
Chapitre 2 : matériel et méthode	37

Partie 1 : synthèse de la phase MAX	38
Poudre et pesée :	38
Homogénéisation :	38
Compactage de la poudre :	39
Encapsulation et cuisson :	40
Récupération des poudres :	41
Partie 2 : synthèse des Mxenes	44
2.1 Synthèse de Cr_2CT_x	44
2.2 Synthèse de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	44
Partie 3 : préparation du composite Ni- Cr_2CT_x	45
3.1 La pesée :	45
3.2 Compactage à froid :	45
3.3 Traitement thermique de frittage :	46
3.4 Polissage :	47
Partie : 4 les testes.....	49
4.1 Le microscope optique :	49
4.2 Test tribologique (linéaire) :	49
Chapitre 4 : Résultats et discussion.....	51
4.1 Synthèse des phases MAX.....	52
4.2 Synthèse de Cr_2AlC	52
4.3 Caractérisation de phase MAX Cr_2AlC avec blindage KCl par diffraction des rayons X.....	53
4.4 DRX de Cr_2CT_x bidimensionnel	56
4.5 Microscopie optique sur Ni- Cr_2CT_x	57
Les références	59

LISTE DES FIGURE :

Figure 1 : Nombre d'articles et de citations sur les phases MAX

Figure 2 : (a) Cellules unitaires de phase MAX : (a) 211, (b) 312 et (c) 413 phases. (b) Schémas des avions $\delta 1120\text{P}$ dans (A) M_2AX ; (B) unM_3AX_2 ; (C) bM_3AX_2 ; (D) unM_4AX_3 ; (E) bM_4AX_3 et (F) gM_4AX_3 phases. Les lignes verticales pointillées sont des guides pour l'œil

Figure 3 : Expérimentaux et théoriques (a) modules de masse B (rouge) et (b) modules de Young E (bleu) de certaines phases MAX

Figure 4 : Boucles contrainte-déformation réversibles en compression cyclique typiques. (a) Ti_3SiC_2 . (b) Ti_2AlC_2

Figure 5 : Exemples typiques de la nature nanolaminée des phases MAX à différentes échelles de longueur. (un)

Figure 6 : Résistance à la flexion après trempe en fonction de la température de trempe de certaines phases MAX

Figure 7 : vue en coupe de la couche d'oxyde observée par MEB sur l'échantillon Ti_3AlC_2 SPSed oxydé pendant 1000 h à 1000°C . Cartes EDXS correspondantes de Ti, Al, C et O de l'échelle d'oxyde

Figure 8 : (a) Image SEM d'une phase Ti_3GeC_2 MAX oxydée à 900°C pendant 4h.(b) Micrographies SEM de la phase $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ MAX oxydée dans l'air à 1040°C pendant 16 h Image SEM transversale d'un échantillon de Ti_2AlC oxydé dans l'air à 1100°C pendant (c) 16 h et (d) 64 h. La couche uniforme étiquetée D en (d) est remplacée par des couches striées en (c) qui sont riches en Al_2O_3 (couches sombres) et des couches riches en TiO_2 . La couche uniforme notée D dans (d) est remplacée par des couches striées dans (c) qui sont riches en Al_2O_3 (couches sombres) et en TiO_2

Figure 9 : (a) Image optique montrant une face de fissure recouverte toutes deux par la même couche d' Al_2O_3 (noire) et le centre de l'espace était entièrement rempli par un mélange d' Al_2O_3 (noir) et de TiO_2 (grand particules blanches). (b) SEM utilisant la diffraction par rétrodiffusion des électrons de la zone endommagée cicatrisée

Figure 10 : Schéma pas à pas du procédé MS^3

Figure 11 : synthèse protégée par sel fondu (MS^3) sans encapsulation de sel dans du sel fondu eutectique

Figure 12: Schéma de synthèse du Mxène

Figure 13 : Configurations atomiques de plus basse énergie lors de l'intercalation étape par étape de HF via le bord Ti_3AlC_2 et de l'extraction de AlF_3 : (a) vierge et (b) un, (c) deux, (d) trois, (e) quatre, (f) cinq, (g) six et (h) sept Complexes MAX intercalés par HF. Les atomes sur le bord gauche sont fixes et représentés ici par une région ombrée. Les boules

d'argent, bleues, orange, cyan et roses représentent respectivement les atomes de Ti, C, Al, F et H [153].

Figure 14 : Schéma du processus de gravure et de délaminage du MXène à partir de la phase MAX

Figure 15 : Représentation schématique de la synthèse de nanofeuillets Cr_2CT_x

Figure 16 : Le processus de gravure de Cr_2AlC MAX vers Cr_2CT_x MXène

Figure 17 : Diagramme schématique représentant la co-intercalation réversible de H_2O dans des $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXènes ayant un cation intercalé A (noté A- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)

Figure 18 : Schéma illustrant l'utilisation des MXènes

Figure 19 : Courbes charge-décharge du Ti_2CT_x non délaminé synthétisé par traitement HF à taux C/10 dans un électrolyte 1 M LiPF₆/EC-DEC [146].

Figure 20 : les poudres : A- Chromium (Cr) B- Aluminium (Al) C- Carbone (C)

Figure 21 : Compactage de Cr_2AlC

Figure 22 : Dispositif d'Encapsulation

Figure 23 : échantillon encapsulé

Figure 24 : Creuset en Alumine

Figure 25 : Four de type (Nabetherm B180)

Figure 26 : Sel protecteur fondu

Figure 27 : Agitateur magnétique

Figure 28 : Filtration de Cr_2AlC

Figure 29 : Etuve (MEMMERTI)

Figure 30 : Poudre de Cr_2AlC

Figure 31 : Le schéma proposé illustre le processus de gravure de la phase Cr_2AlC MAX à Cr_2CT_x MXène [233]

Figure 32 : Dispositif de compactage des poudres.

Figure 33 : Porte échantillons en graphite.

Figure 34 : Le cycle thermique du traitement.

Figure 35 Polissage à la main

Figure 36 Pâte diamantée

Figure 37 Avant polissage

Figure 38 Après polissage

Figure 39 Microscope optique de type Nikon Eclipse LV150N.

Figure 40 Tribomètre de type CSM, Suisse, Anton Paar TRB3.

Figure 41 : Photographies numériques montrant (a) : échantillon de Cr_2AlC prélevé au four avec du sel KCl , (b) : l'échantillon de Cr_2AlC après élimination du sel.

Figure 42 : Analyse par diffraction des rayons X du Cr_2AlC synthétisé à températures de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h avec un rapport molaire de $2\text{Cr}/1,2\text{Al}/1\text{C}$.

Figure 43 : (a) Micrographies MEB de Cr_2AlC synthétisé avec du sel de KCl à $1000\text{ }^\circ\text{C}$, b) Grossissement plus élevé. Cartographie élémentaire SEM-EDS de : (c) chrome, (d) aluminium et (e) carbone.

Figure 44 : Diagrammes DRX du MAX (Cr_2AlC) et de son MXène (Cr_2CT_x).

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau 1 : Propriétés élastiques des phases MAX [45].

Tableau 2 : Propriétés mécaniques à température ambiante de quelques phases MAX typiques [67].

Tableau 3 : Phases MAX en solution solide sur site unique qui ont été synthétisées expérimentalement [87].

Tableau 4 Caractéristiques et poids des différentes poudre.

Introduction générale

Au cours de la dernière décennie, les céramiques ternaires ont attiré beaucoup d'attention de la communauté des chercheurs, en raison de leur haute résistance à l'oxydation, à l'usure, de leurs propriétés mécaniques et de leur inertie chimique. Parmi ces céramiques, on retrouve la famille des phases MAX. Ces céramiques ternaires sont des céramiques nanolamellaires dont certaines possèdent certaines des meilleures propriétés des métaux et des céramiques [23].

Les phases MAX sont des nitrures ou des carbures de formule chimique $M_{n+1}AX_n$, où M est un métal de transition, A : généralement un élément des groupes IIIA et IVA dans le tableau périodique, et X est C ou N. Récemment, le bore a rejoint ce groupe. famille, où deux phases Hf_2TeB [24] et Ti_2LnB_2 [25] ont été synthétisées expérimentalement.

En 2011, les équipes dirigées par Barsoum rapportent la synthèse de nouveaux matériaux 2D sous forme de poudres à partir de précurseurs tridimensionnels nanolamellaires appelés phases s MAX [19]. Cette nouvelle classe de matériaux, nommée MXène par analogie avec les phases MAX et le graphène, constituée de carbures ou de carbonitrures de métaux de transition, « fonctionnalisés » par des groupes superficiels tels que l'hydroxyle, l'oxygène ou le fluor, communément désignés par « T ».

Les MXènes ont l'avantage de posséder en théorie une flexibilité chimique importante, compte tenu du grand nombre de phases MAX existantes.

La littérature rapporte diverses propriétés pour cette nouvelle classe de matériaux, notamment pour les systèmes à base de titane, qui sont actuellement les plus étudiés. En raison des propriétés des MXènes telles que leurs caractéristiques respectueuses de l'environnement, leur grande surface spécifique, leur stabilité chimique élevée, leur conductivité thermique/électrique et leur hydrophilie, les MXènes peuvent être utilisés comme matériaux appropriés dans diverses applications, notamment les batteries lithium-ion [146], les semi-conducteurs. [147], supercondensateur [148] et applications environnementales comme l'adsorption [149]

Chapitre 1 :
BIBLIOGRAPHIE SUR
LES PHASE MAX ET
MXENES

Partie 1 : Phases MAX

1.1 Histoire et découverte

Les phases MAX sont divisées en deux chapitres. Son premier chapitre se déroule dans les années 1960, lorsque Jeitchko et Nowotny ont synthétisé de nouvelles phases ternaires connues sous le nom de phases Hagg ou H [28,29]. Entre-temps, ils n'ont pas reçu suffisamment d'attention de la part de la communauté scientifique de l'époque. Le premier rapport sur les phases H date de 1993, lorsqu'un groupe polonais a identifié certaines similitudes entre Ti_3SiC_2 et les métaux [30]. C'est lorsqu'un groupe de l'Université Drexel, aux États-Unis, le Pr. MW Barsoum et ses collaborateurs (1997) ont montré le grand potentiel de ces phases qui a suscité un regain d'intérêt [31-33]. Depuis, le terme « phases MAX » est apparu dans plus de 400 000 publications de recherche.

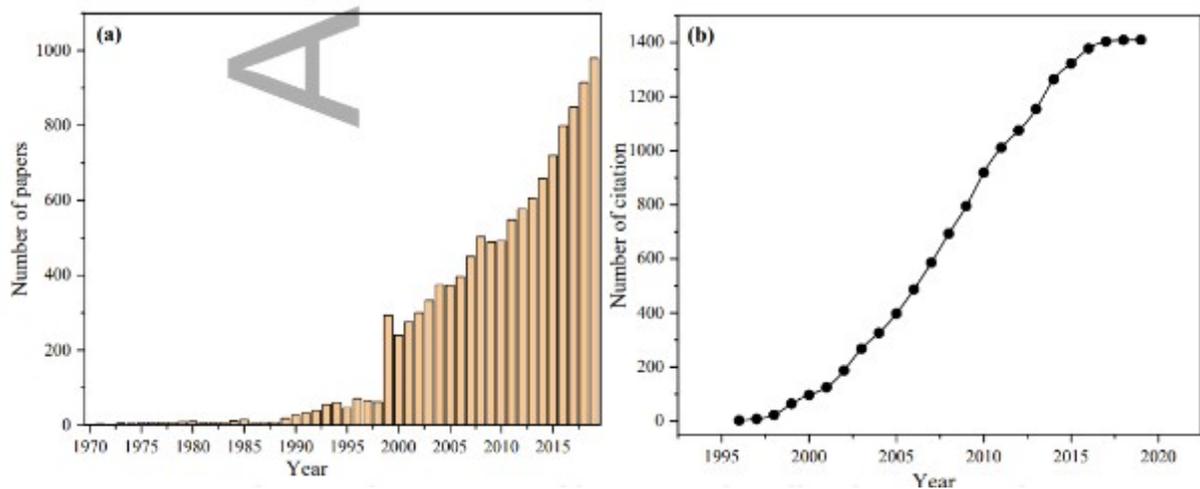


Figure I. 1 : Nombre d'articles et de citations sur les phases MAX[34].

Parmi les phases de Hagg, il existe un borure, $MoAlB$. La synthèse et la caractérisation de cette phase sous forme massive ont été réalisées à l'Université Drexel en 2016 [26]. Le $MoAlB$ a montré certaines caractéristiques similaires aux phases MAX, à l'exception de l'usinabilité. Cette phase a suscité l'intérêt car à ce jour, c'est le seul borure ternaire qui forme une couche d'oxyde protectrice dans la plage de température de 1 000 à 1 400 °C [35,36].

1.2 Structure cristalline des phases MAX

Les phases $M_{n+1}AX_n$ sont des matériaux lamellaires avec une structure cristalline hexagonale au sein du groupe spatial $P_{63/mmc}$. La figure I.2 montre les trois

structures possibles des phases MAX où $n= 1, 2$ ou 3 . Les atomes de l'élément M (en rouge) forment des groupes octaédriques de $M_6 X$, où les atomes X occupent son centre. Ces groupes sont séparés par une mono couche d'élément A. L'empilement de ces couches constitue leur structure lamellaire comme le montre la figure I.2b. [45,46].

1.2.1 Liaisons atomiques :

Les phases MAX ont trois types de liaisons atomiques : les liaisons covalentes, ioniques et métalliques. La différence de structure, de densité et de liaisons fait la différence dans certaines propriétés telles que la rigidité, la conductivité électrique et thermique, la dureté, la résistance à la corrosion, etc.

- Liaisons covalentes : c'est la liaison la plus forte dans la structure cristalline des phases MAX, elle a lieu entre les éléments M et X.
- Liaisons ioniques : Comme dans le carbure de titane et le nitrure de titane, il a été prouvé qu'il est impossible de trouver une céramique possédant uniquement des liaisons covalentes. MX pourrait aussi être ionique. Cependant, dans de nombreux rapports physiques, MA est toujours considérée comme la source la plus dominante de liaisons ioniques dans les phases MAX. Il convient de noter que les obligations MA sont trente-trois obligations plus faibles que les obligations covalentes MX. Ces liaisons font des phases MAX des matériaux hautement anisotropes.
- Liaisons métalliques : Les liaisons MM représentent des liaisons métalliques qui confèrent aux phases MAX leurs propriétés électriques et thermiques [45,46].

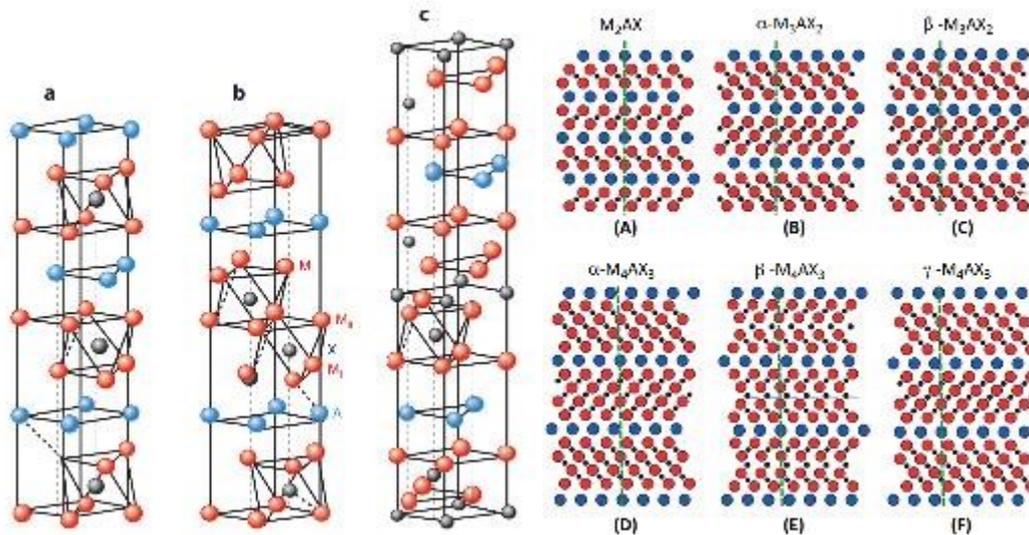


Figure 2 : (a) Cellules unitaires de phase MAX : (a) 211, (b) 312 et (c) 413 phases. (b) Schémas des avions $\delta 1120P$ dans (A) M_2AX ; (B) unM_3AX_2 ; (C) bM_3AX_2 ; (D) unM_4AX_3 ; (E) bM_4AX_3 et (F) gM_4AX_3 phases. Les lignes verticales pointillées sont des guides pour l'œil [47].

1.2.2 Propriétés de la phase MAX

Les recherches sur les rapports des phases MAX sont très citées en raison de leurs propriétés intéressantes [27]. Ils présentent une bonne combinaison de propriétés telles qu'un module d'Young élevé [48,49], une conductivité électrique proche de l'élément M correspondant [46,50], une bonne résistance au choc thermique [51], une tolérance aux dommages [49], une bonne résistance à l'oxydation. résistant aux températures ambiantes et certaines à hautes températures, propriétés d'amortissement élevées [52-56], faible comportement de frottement à haute et à températures ambiantes et bonne résistance à la corrosion [57-59]. Certaines propriétés remarquables ont placé ces phases en première ligne, comme le comportement de cicatrization des fissures (Cr_2AlC , Ti_2SnC , Ti_2AlC , $MoAlB$) [60–64], une bonne réponse aux dommages causés par les rayonnements neutroniques [65] et, de manière inattendue, récemment ils ont montré une capacité d'adsorption et de dégradation des colorants dans les applications de traitement de l'eau [66].

De plus, les phases MAX sont également usinables, et simplement à la scie à métaux [45].

1.2.2.1 Élastique propriétés du Phases MAX

Les phases MAX, comme indiqué dans le Tableau I.1 et la Figure I.3, sont connues pour être élastiquement rigides. Ils présentent des valeurs de rigidité spécifique élevées en raison de leur combinaison de rigidité et de densités relativement faibles, qui vont d'environ 4 à 5 g/cm³ (comme indiqué dans le Tableau I.1). Par exemple, Ti₃SiC₂ a une rigidité spécifique comparable à Si₃N₄ et est environ trois fois supérieure à celle de Ti.

Les coefficients de Poisson pour les phases MAX sont d'environ 0,2, ce qui est inférieur à celui de Ti (0,3) et plus proche de la valeur du TiC quasi stœchiométrique (0,19). Une des caractéristiques notables des phases MAX est leur usinabilité. Contrairement à d'autres matériaux à haute rigidité, les phases MAX peuvent être facilement usinées à l'aide d'outils simples. De plus, leurs excellentes conductivités électriques permettent un usinage par décharge électronique. Cela les rend très attractifs pour diverses applications où la rigidité et l'usinabilité sont des facteurs importants à prendre en compte [67].

Tableau 1 : Propriétés élastiques des phases MAX [45].

SOLIDE	G(GPa)	E(GPa)	ν	B_{\ddagger} (GPa)	B_{*} (GPa)	V (G cm ⁻³)
Ti ₂ AlC	4.1	118		277	0,19	144
Ti ₂ AlC _{0,5} N _{0,5}	4.2	123		290	0,18	
V ₂ AlC	4,81	116		235	0,20	138
Cr ₂ AlC	5.24	102		245	0,20	138
	5.1	116		288		
Nb ₂ AlC	6.34	117		286	0,21	165
Ta ₂ AlC	11h46	121		292		251
Ti ₃ GeC ₂	5.02	142		340-347	0,19	169
Ti ₃ AlC ₂	4.2	124		297	0,20	165
Ti ₃ (Si,Ge) _{C2}	4.35	136,8		322	0,18	166
Ti ₃ AlCN	4.5	137		330	0,21	219 ± 4
Cr ₂ GeC	6,88	80		245	0,29	165
						226 ± 3
V ₂ GeC						169 ± 2
						165 ± 2
Ti ₂ SC		125		290	0,16	145
Nb ₂ SnC				216		180 ± 5
Hf ₂ SnC				237		169 ± 4
Nb ₂ AsC	8.05					
Nb ₄ AlC ₃	6,98	127		306		

B-Ta₄AlC₃	13.2	132	324			
Ti₄AlN₃	4.7	127	310	0,22	185	216
TiC_{0,96}	4,93	205	500	0,19	272	
Zr₂SC	6h20					186
Ti₃SiC₂	4.52	193	343-339	0,20	190	206
Zr₂SnC			178			

B *: valeurs des modules de volume mesurées directement dans une cellule à enclume

B ‡ : valeurs des modules de volume calculées à partir des vitesses de cisaillement et longitudinales du son.

En général, les phases MAX qui contiennent In, Pb et Sn comme éléments du groupe A ont tendance à avoir une rigidité inférieure à celles composées d'éléments plus légers du groupe A. comme le montre la figure

I.3. La présence d'éléments plus lourds du groupe A, tels que In, Pb et Sn, peut entraîner une rigidité réduite dans les phases MAX [68].

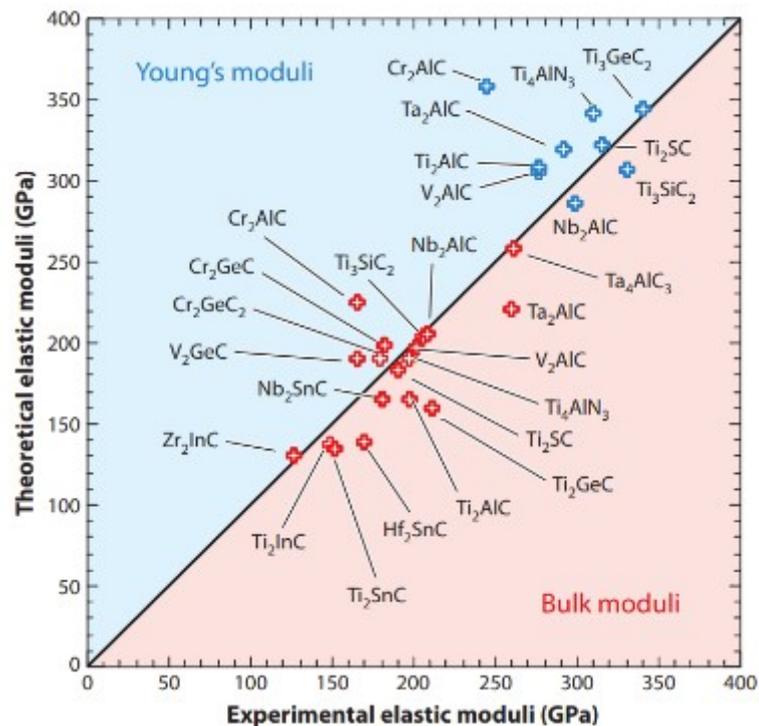


Figure 3 : Expérimentaux et théoriques (a) modules de masse B (rouge) et (b) modules de Young E (bleu) de certaines phases MAX [67].

1.2.2.2 Comportement élastique non linéaire

L'un des aspects les plus intrigants des phases MAX est leur comportement élastique non linéaire, hystérétique, inhabituel pour les matériaux à rigidité élevée. Lorsqu'elles sont soumises à un chargement cyclique en compression [69] ou en traction [70], les phases MAX présentent des boucles hystérétiques spontanément réversibles, et la forme et la taille de ces boucles dépendent fortement de la taille des grains, comme le montre la figure I.4. Ce comportement hystérétique unique dans les phases MAX ajoute à leurs propriétés mécaniques intrigantes et les distingue des autres matériaux à haute rigidité [67].

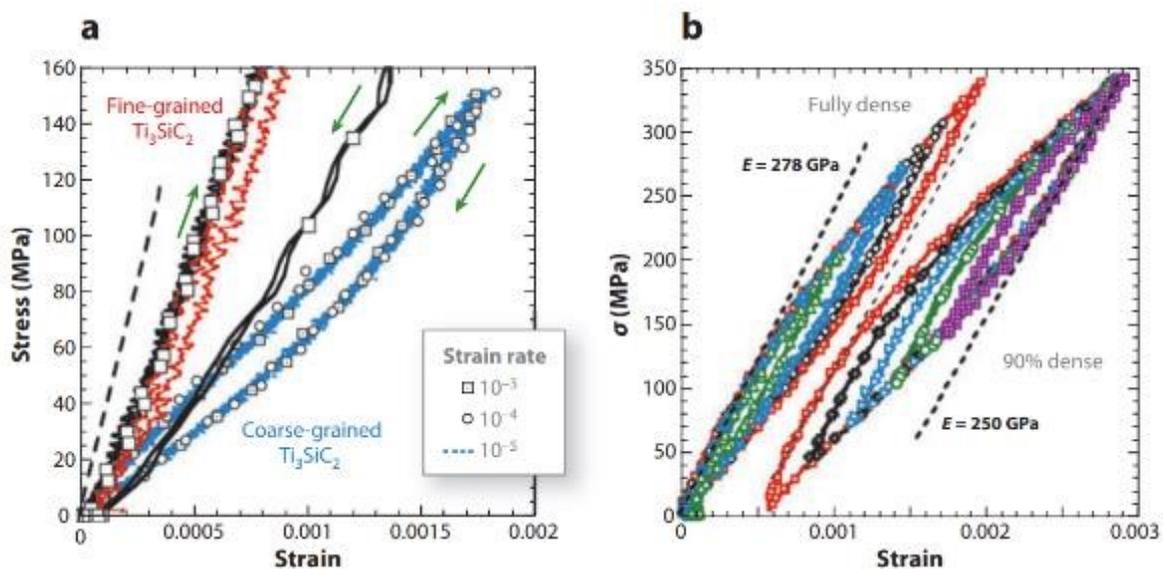


Figure 4 : Boucles contrainte-déformation réversibles en compression cyclique typiques. (a) Ti_3SiC_2 . (b) Ti_2AlC_2 [71].

Notamment, les résultats montrent que le Ti_2AlC_2 poreux à 10 % dissipe plus d'énergie par unité de volume sur une échelle absolue par cycle par rapport à son homologue entièrement dense.

1.2.2.3 Comportement mécanique et mécanismes de déformation

La combinaison d'une rigidité élevée, d'une ténacité élevée et d'un comportement élastique non linéaire inhabituel rend les phases MAX attrayantes pour un large éventail d'applications, notamment dans les domaines de l'aérospatiale, de l'énergie, de l'électronique et d'autres domaines.

Le comportement mécanique et les mécanismes de déformation des phases MAX sont complexes et intrigants, caractérisés par leur combinaison unique de rigidité élevée [72], de ténacité élevée [73] et de comportement élastique non linéaire inhabituel [67]. Les phases MAX présentent une gamme de mécanismes de déformation en fonction des conditions de chargement, de la température, de la taille des grains et d'autres facteurs. des solides en couches, y compris les phases MAX, le mica, la glace et le graphite, sont des matériaux plastiquement anisotropes en raison de leur structure cristalline en couches dans des échantillons polycristallins de ces matériaux, les grains favorablement orientés ou « mous » peuvent se déformer par glissement des dislocations du plan basal, transférant la charge sur des grains « durs » qui ne sont pas favorablement orientés par rapport à la contrainte appliquée [74]. L'anisotropie plastique des solides en couches peut également entraîner la formation de bandes pliées (KB) lors de la déformation. Les bandes pliées sont des régions de déformation plastique localisée qui se forment le long de directions cristallographiques spécifiques, généralement perpendiculaires à la contrainte appliquée [67]. Ces KB peuvent être observés à différentes échelles de longueur, comme le montre la figure I.5 sur des micrographies typiques. La présence de KB et la répartition inégale de la déformation plastique entre les grains en raison de l'anisotropie plastique peuvent avoir des conséquences importantes sur le comportement mécanique des solides en couches. Ils peuvent affecter la résistance globale, la ductilité et la ténacité du matériau, ainsi que sa réponse aux charges cycliques, à la fatigue et à d'autres propriétés mécaniques. Comprendre la formation et le comportement des KB ainsi que l'effet de l'anisotropie plastique est crucial pour prédire et optimiser le comportement mécanique des solides en couches, y compris les phases MAX (75).

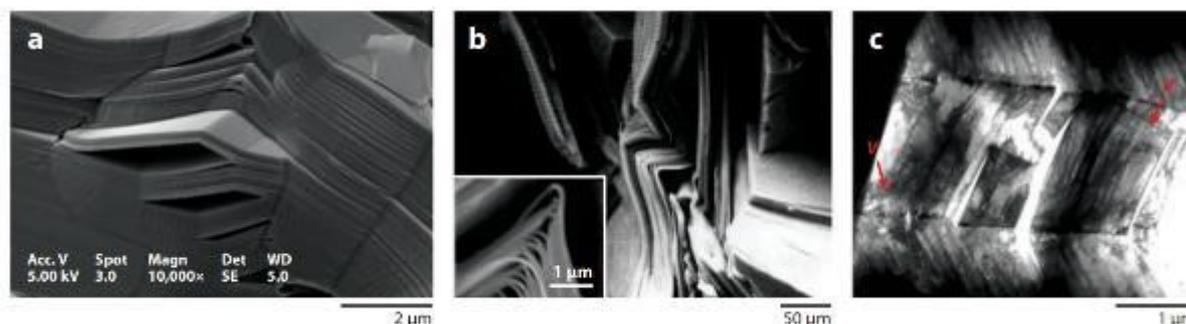


Figure 5 : Exemples typiques de la nature nanolaminée des phases MAX à différentes échelles de longueur. (un)

Micrographies électroniques à balayage d'un échantillon poreux de Ti_3SiC_2 qui s'est rompu en compression (b) Pliage et délaminage typiques observés sur des surfaces fracturées de Ti_3SiC_2 (c) Image de microscopie électronique à transmission en champ clair d'une bande pliée avec un angle de désorientation élevé (tuyau de poêle) contenant des fissures de délaminage. Parois de luxation séparées, généralement normales aux plans basaux mais inclinées vers les limites des plis [75].

1.2.3.1 Propriétés mécaniques des phases MAX

Les phases MAX sont connues pour leur combinaison unique de propriétés mécaniques [73, 76–79]. La plupart des phases MAX sont élastiquement assez rigides en raison de leur forte liaison covalente, et leur densité est relativement faible, allant de 4,1 à 5 g/cm³ [80]. Il en résulte des valeurs de rigidité spécifique élevées, calculées comme le module d'Young divisé par la densité. Par exemple, la rigidité spécifique de la phase Ti_2AlC MAX est légèrement inférieure à celle des céramiques Si_3N_4 , et environ trois fois supérieure à celle du Ti métallique [80].

Le tableau I.2 répertorie les propriétés mécaniques à température ambiante de certaines phases MAX typiques.

Il convient de noter que la plupart des phases MAX ont une densité relativement faible, à l'exception des phases MAX contenant du Ta, qui ont des densités plus élevées (67). En termes de dureté, les phases MAX sont considérées comme « douces » par rapport aux autres céramiques, avec des valeurs de dureté se situant dans la plage étroite de 2 à 5 GPa [81]. Le module de Young des phases MAX varie de 282 GPa à 340 GPa, ce qui se situe entre les céramiques, mais beaucoup plus élevé que la plupart des métaux et alliages [82]. La résistance à la flexion des phases MAX est relativement faible par rapport à d'autres céramiques structurelles, allant de 260 à 480 MPa, mais elles présentent généralement une bonne résistance à la propagation des fissures et des valeurs élevées de ténacité à la rupture de 5,7 à 7,7 MPa.m^{1/2}, qui sont comparables à ceux des céramiques structurelles Si_3N_4 à microstructure imbriquée [80].

Tableau 2 : Propriétés mécaniques à température ambiante de quelques phases MAX typiques [67].

	MICROSTRUCTURE	K_{1C} (MPa.m ^{1/2})	σ (MPa)
Ti ₃ SiC		7	720 Flexion
	Grain fin	8-9,5	298 traction
			1.050 compressif
			600 Flexion

	Gros grain	8,5-16	180 de traction 720 compressif 350 Flexion
Ti₃AlC₂		6.9	340 Flexion
	Grain fin	7.8	320 Flexion
	Gros grain	9.5	169 Flexion 764 compressif
Ti₂AlC		6,5	275 Flexion 540 compressif
Ti₂AlN			381 compressif
Ti₄AlN			350 Flexion 475 compressif
Ti₃Si_{0,95}Al_{0,05}C₂	Grain fin	6.5	458 Flexion
	Gros grain	6.7	306 Flexion
Cr₂AlC			378 Flexion 1.160 compression
Gr₂GeC			770 compressif
Ta₂AlC		7.7	Flexion à 360° 804 compressif
Nb₄AlC₃		7.1	346 Flexion 515 compressif
B-Ta₄AlC₃		7.7	372 Flexion 821 compressif
Ti₄AlN₃			350 Flexion 475 compressif 450 Flexion
Ti₂SiC			1400 compressif
V₂AlC		5.5	475 compressif 450 Flexion
Ti₂GeC			1900 compressif
Ti₃GeC			1277 compressif

1.2.3.2 Résistance au choc thermique

La résistance aux chocs thermiques des phases MAX, telles que Ti₃SiC₂, est influencée par des facteurs tels que la taille des grains et la température de trempe [83]. Les échantillons de Ti₃SiC₂ à gros grains ne présentent généralement aucun changement significatif dans la résistance à la flexion après trempe avec la

température de trempe et peuvent même présenter des résistances légèrement plus élevées lorsqu'ils sont trempés à des températures plus élevées, comme le montre la Figure 6. D'un autre côté, les échantillons de Ti_3SiC_2 à grains fins montrent généralement une diminution progressive de la résistance après trempe sur une plage de températures [84].

Un comportement similaire a été observé dans des solutions solides de $Ti_3(Si_x Ge_{1-x})C_2$, indiquant une non-sensibilité aux chocs thermiques. Cependant, dans certains cas, la résistance à la flexion après trempe des échantillons de $Ti_3(Si_{0,5} Ge_{0,5})C_2$ à gros grains s'est avérée être environ 20 % supérieure à celle de l'échantillon tel que reçu, comme le montre la figure I. 6 [84].

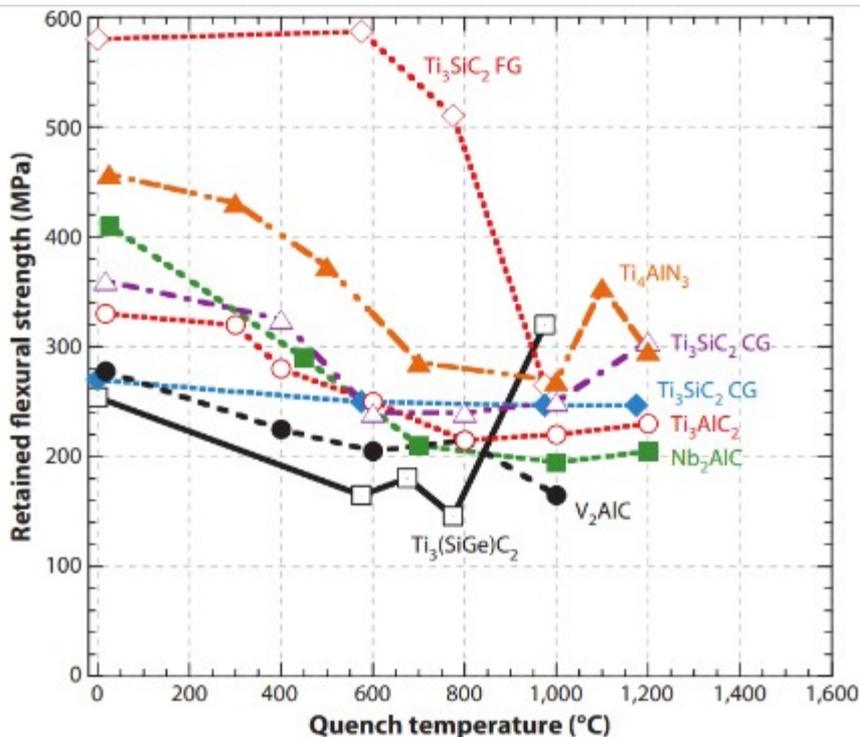


Figure 6 : Résistance à la flexion après trempe en fonction de la température de trempe de certaines phases MAX [84].

1.2.3.3 Propriété de résistance à l'oxydation

La résistance à l'oxydation à haute température des phases MAX contenant de l'Al, telles que Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , V_2AlC et Cr_2AlC , est attribuée à la diffusion

d'éléments Al faiblement liés vers la surface à haute température, formant une couche dense et continue d' Al_2O_3 à la surface. Cette couche d' Al_2O_3 limite efficacement la diffusion vers l'intérieur des ions oxygène (O^{2-}) et protège la phase MAX d'une oxydation ultérieure [7].

Plusieurs facteurs influencent le comportement d'oxydation des phases MAX, notamment la température d'oxydation, la taille des grains et la composition de la solution solide. Le gain de poids par unité de surface des phases MAX lors de l'oxydation suit généralement une cinétique cubique ou parabolique. La formation d'une couche dense et continue d' Al_2O_3 est généralement associée à une cinétique cubique, ce qui indique une excellente résistance à l'oxydation [7, 85].

La vue en coupe transversale de la couche d'oxyde observée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des échantillons de Ti_3AlC_2 après oxydation à 800 °C pendant 24 heures et 500 heures (Figure 7) montre une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde oxydée. Couche superficielle d'environ 7 μm à 200 μm . La composition de la couche oxydée change également avec le temps d'oxydation, avec des couches de compositions chimiques différentes formées en raison de la diffusion vers l'intérieur de O^{2-} et vers l'extérieur de Ti^{4+} et Al^{3+} pendant l'oxydation [86].

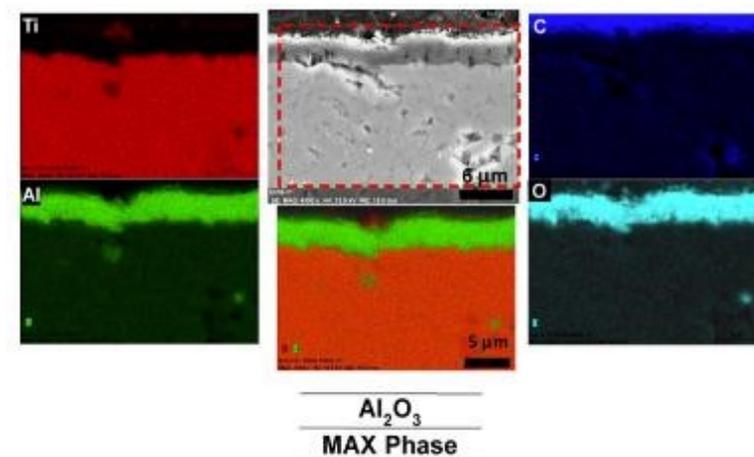


Figure 7 : vue en coupe de la couche d'oxyde observée par MEB sur l'échantillon Ti_3AlC_2 SPSed oxydé pendant 1000 h à 1000°C. Cartes EDXS correspondantes de Ti, Al, C et O de l'échelle d'oxyde [86].

1.3 Solutions solides de phases MAX

La polyvalence des phases MAX est grandement augmentée par la capacité à synthétiser des solutions solides sur les sites M, A ou X. Certaines de ces solutions solides ont été synthétisées pour la première fois lors des premiers travaux de Schuster et ses collègues, mais leur synthèse a été encore optimisée dans des études récentes. Le tableau I. 3 [87] fournit une liste de toutes les phases quaternaires connues sur un seul site, ainsi que le degré de substitution lorsque cela est possible. Plusieurs stratégies ont été développées pour améliorer la diversité des solutions solides dans les phases MAX, notamment :

L'incorporation de petites quantités de Fe et de Mn dans Cr_2AlC , Cr_2GaC , Cr_2GeC et V_2AlC a conduit à des propriétés magnétiques [88]. Par exemple, la synthèse par micro-ondes a été utilisée pour synthétiser $(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$, et cette nouvelle méthode de traitement pourrait potentiellement être appliquée pour incorporer d'autres nouveaux éléments. Ces phases magnétiques MAX pourraient servir de précurseurs idéaux pour la synthèse de MXènes magnétiques (89).

Des éléments tels que Au, Bi et Cu ont été incorporés sur les sites A des phases MAX telles que $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AuC}$, $\text{Zr}_2(\text{Al}_{0,42}\text{Bi}_{0,58})\text{C}$ et $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{C}_2$ [87] respectivement, représentant certains des éléments les plus récents à incorporer sur les sites A. Il est intéressant de noter que l'incorporation de Cu dans Ti_3AlC_2 a conduit à une réduction de symétrie du groupe spatial hexagonal P63/mmc au groupe spatial monoclinique C2/c. Des réductions de symétrie similaires ont été observées dans le plan

solutions solides "ordonnées" telles que $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{V}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$, $(\text{W}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$ et $(\text{Cr}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2$ phases AlC i-MAX, comme discuté plus tard [87–89].

La découverte de l'hybride de type 523 $(\text{V}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_5\text{Al}_2\text{C}_3$ et du type 514 d'ordre supérieur $(\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_5\text{AlC}_4$ représente de nouvelles phases MAX avec des compositions uniques [90].

En plus des solutions solides présentées dans le tableau I.3, il a été démontré que des phases plus complexes avec cinq éléments sur les sites M et A existent dans les $(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})_3(\text{Si}_{0,9}\text{Al}_{0,1})\text{C}_2$ et $(\text{Zr}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})_2(\text{Al}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})\text{C}$ [87].

Il est à noter que l'incorporation de solutions solides du site X dans $Ti_2Al(C_x, N_{1-x})_y$ a entraîné une occupation sous-stoechiométrique de 20 % sur les sites X [91]. Des études récentes de Lapauw et ses collègues ont également montré que les solutions solides sur les sites M et A sont améliorées lorsque la distorsion prismatique, donnée par le rapport $dM-M/dM-A$ (où $dM-M$ est la distance entre les atomes M et MA est la distance entre les atomes M et A), est minimisée. Cette distorsion prismatique est minimisée lorsque la taille des atomes M et A est comparable [92,93].

Tableau 3 Phases MAX en solution solide sur site unique qui ont été synthétisées expérimentalement [87].

	SITE M	UN SITE	SITE X
211	$(V_{0,96}Mn_{0,04})_2AlC$	$Zr_2(Al_{0,42}Bi_{0,58})C$; $x = 0,58$	$Ti_2Al(C_x, N_{1-x})_y$ ($0 < x < 1$; $y < 0,2$)
	$(V_{1-x}Ti_x)_2AlC$ ($x = 0,5, 1, 1,5$)	$Cr_2(Al_{0,97}Si_{0,03})C$	
	$(Cr_{1-x}Mn_x)_2GeC$	$Cr_2(Al_xGe_{1-x})C$	
	$(Cr_{0,5}Mn_{0,5})_2AuC$	$V_2Ga_{1-x}Al_xC$ ($0,43 < x < 0,6$)	
	$(Cr_{0,5}Mn_{0,5})_2GaC$	$Zr_2(Al_{1-x}Sn_x)C$ ($0 < x < 1$)	
	$(Cr_{1-x}Fe_x)_2AlC$ ($x < 0,02$)	$Zr_2(Al_{0,3}Sb_{0,7})C$	
	$(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ ($x < 0,1$)	$Zr_2(Al_{0,35}Pb_{0,65})C$	
	$(Cr_{1-x}Vx)_2AlC$ ($x = 0,5, 1, 1,5$)	$Mo_2(Ga_{0,33}Fe_{0,5}Au_{0,16})C$	
	$(Cr_{1-x}Tix)_2AlC$ ($x = 0,5, 1,5$)		
	$(Cr_{0,5}V_{0,5})_2GeC$		
	$(Nb_{1-x}Zr_x)_2AlC$ ($0 < x < 1$)		
	$(Nb_{1-x}V_x)_2AlC$ ($0 < x < 1$)		
	$(Nb_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$		
	$(Ti_{1-x}Nbx)_2AlC$ ($0 < x < 1$)		
	$(Ti_{1-x}Taxe)_2AlC$ ($0 < x < 1$)		
	$(Ti,Zr)_2InC$		
	$(Ti,Hf)_2InC$		
	$(Ti_{1-x}Mo_x)AlC$ ($0 < x < 0,2$)		
	312	$(Ti_xV_{0,5})_3AlC_2$ ($x = 0,5$)	$Ti_3Si_xGe_{1-x}C_2$
$(V_{1-x}Cr_x)_3AlC_2$ ($x = 0,5$)		$Ti_3Si_xGe_{1-x}C_2$ ($0 < x < 1$)	
$(Cr_{1-x}Ti_x)_3AlC_2$		$Ti_3(Si_{1-x}Pd_x)C_2$	
$(Zr_{1-x}Ti_x)_3AlC_2$ ($0 < x < 1$)		$Ti_3Al_{1-x}Sn_xC_2$ ($x = 0,2$)	
		$Zr_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$	
		$Ti_3(Al_{1-x}Cu_x)C_2$ ($0 < x < 0,5$)	
		$Ta_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$ (x)	

0,04)

413	(Nb _{0,5} V _{0,5}) ₄ AlC ₃
	(Nb _{0,8} Ti _{0,2}) ₄ AlC ₃
	(Nb _{0,8} Zr _{0,2}) ₄ AlC ₃
	(Cr _{5/8} Ti _{3/8}) ₄ AlC ₃
	(V _{0,5} Cr _{0,5}) ₄ AlC ₃
PLUS HAUT	(V _{0,5} Cr _{0,5}) ₅ Al ₂ C ₃
COMMANDE	(Ti _{0,5} Nb _{0,5}) ₅ AlC ₄

1.4 Comportement de guérison des fissures des phases MAX

Les chercheurs ont toujours concentré leurs efforts sur le développement de nouveaux matériaux céramiques capables de cicatrifier de grandes fissures à des températures modérées dans un court laps de temps, des céramiques ayant une capacité de cicatrisation reproductible et une bonne résistance mécanique à des températures élevées, que ce soit dans l'air ou sous vide.

En raison de la faible liaison entre les éléments MA lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées, les phases MAX se décomposent en leurs composés binaires MX, libérant un élément A par diffusion [105-107], un élément A s'oxyde et forme une couche protectrice contenant des oxydes [108, 109].

Lors de l'exposition des phases MAX à une température élevée dans un environnement oxydant ; l'oxydation sélective de l'élément A est favorisée par rapport à l'élément M tel que Al₂O₃ dans le cas des phases Ti₂AlC MAX [110]. De nombreuses études ont rapporté des incrustations d'oxyde en couches dans différentes phases MAX, telles que TiO₂ et GeO₂ dans la phase Ti₃GeC₂ MAX (Figure I.16 a) et des couches de TiO₂ et Al₂O₃ dans Ti₂AlC_{0,5}N_{0,5} Phase MAX. Ils ont révélé que

l'oxydation se produit par diffusion vers l'intérieur de l'oxygène et vers l'extérieur des atomes A et M [111, 112].

Dans la plupart des cas, une exposition prolongée à des températures élevées provoque la formation d'oxydes contenant à la fois M et A par diffusion à travers les pores ou les joints de grains, même si la première couche protectrice est dense et adhère bien à la surface de la phase MAX, comme le montre la Figure I.16. c et I.16d [113].

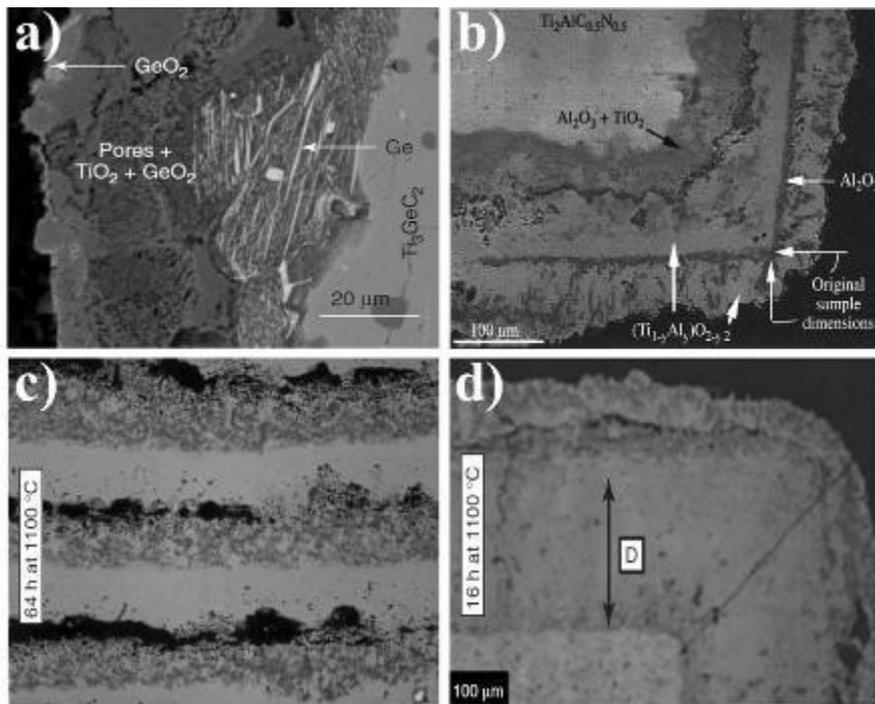


Figure 8 : (a) Image SEM d'une phase Ti_3GeC_2 MAX oxydée à $900^\circ C$ pendant 4h. [114] . (b) Micrographies SEM de la phase $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$ MAX oxydée dans l'air à $1040^\circ C$ pendant 16 h [115] . Image SEM transversale d'un échantillon de Ti_2AlC oxydé dans l'air à $1100^\circ C$ pendant (c) 16 h et (d) 64 h. La couche uniforme étiquetée D en (d) est remplacée par des couches striées en (c) qui sont riches en Al_2O_3 (couches sombres) et des couches riches en TiO_2 . La couche uniforme notée D dans (d) est remplacée par des couches striées dans (c) qui sont riches en Al_2O_3 (couches sombres) et en TiO_2 [115] .

1.4.1 Comportement de guérison des fissures des phases MAX et de leurs composites

La présence de fissures dans des matériaux fragiles tels que la céramique peut entraîner une perte de performance ou, pire encore, une défaillance soudaine et catastrophique. Le comportement de cicatrisation des fissures des phases MAX nécessite une réaction d'oxydation pour remplir et sceller les fissures où l'élément « A » sert principalement de charge de réparation.

Chanson et coll. [116] ont étudié le comportement de cicatrisation de Ti_3AlC_2 , où ils ont montré sa capacité à combler une fissure de 7 mm de longueur et 5 μm de largeur à une température de cicatrisation de 1 100 °C pendant un temps de cicatrisation de 2 heures. La fissure était remplie de deux phases d'oxyde, $\alpha-Al_2O_3$ et rutile TiO_2 . Il a été constaté que l'augmentation de la présence de TiO_2 à l'intérieur des fissures conduit à une rupture par spallation due à un décalage du coefficient de dilatation thermique. La formation d'une seule phase Al_2O_3 est préférée car elle améliore la dureté et le module d'Young de la zone cicatrisée, ce qui était réalisable dans le cas de la phase Ti_2AlC MAX lorsque la largeur de fissure est inférieure à 1 μm .

Les seuls matériaux capables de multiples comportements de guérison étaient les réseaux à base de polymères microvasculaires, jusqu'à ce que Li et al. [117] en 2012, ont présenté le Ti_2AlC comme une céramique réparatrice répétée des dommages, réalisant 7 cycles de cicatrisation en un endroit donné. Les fissures ont été cicatrisées à 1 200 °C pendant 2 h, où Al_2O_3 recouvrait les faces des fissures et TiO_2 était présent au centre de la zone cicatrisée, comme le montre la figure I.17.

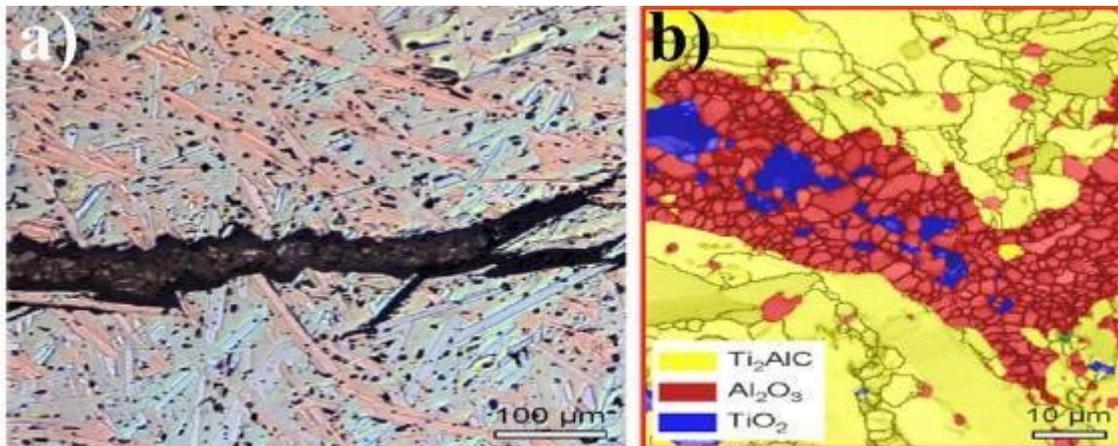


Figure 9 : (a) Image optique montrant une face de fissure recouverte toutes deux par la même couche d' Al_2O_3 (noire) et le centre de l'espace était entièrement rempli par un mélange d' Al_2O_3 (noir) et de TiO_2 (grandes particules blanches). (b) SEM utilisant la diffraction par rétrodiffusion des électrons de la zone endommagée cicatrisée [118].

Al contenant des phases MAX ; nécessitent des températures élevées de cicatrisation des fissures, supérieures à 1 000 °C ; le Cr_2AlC a gagné en intérêt puisque la

température de cicatrisation se fait à 900 °C [61], ce qui est inférieur à Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 .

Shibo Li et coll. [119] ont rapporté un comportement de cicatrisation des fissures induit par l'oxydation de la phase Ti_2SnC MAX, le comportement de cicatrisation des fissures se fait à 800 °C en seulement 1 heure. La restauration des contacts solides en comblant les fissures par les oxydes de SnO_2 et TiO_2 a permis de récupérer les propriétés mécaniques et électriques. Non seulement le Ti_2SnC présente la température la plus basse et un temps de guérison plus court, mais il offre également une capacité de guérison reproductible.

Les composites à matrice céramique utilisant des phases MAX comme particules de renforcement ont montré un grand potentiel en tant que matériaux multifonctionnels, ils sont souvent appelés MAXmet pour composites à matrice métallique [120, 121]. Les phases MAX ont été utilisées pour améliorer la dureté et le comportement à l'usure des métaux mous [122,123], ainsi que la ténacité, la résistance à la flexion et la résistance à l'usure de certains matériaux céramiques [124,125], les MAXmets sont des composites avec des propriétés d'amortissement élevées [126], avec de bonnes performances électriques. et conductivités thermiques [127].

Dans le domaine de la cicatrisation des fissures, les phases MAX ont prouvé leur capacité à être utilisées à l'intérieur d'une matrice céramique comme agent cicatrisant efficace. Matrice céramique Al_2O_3 renforcée par $Ti_2Al_{0,5}Sn_{0,5}$ La solution solide de la phase MAX a montré la capacité de réparer les fissures en dessous de 1000°C, la fissure a été comblée par un mélange d'oxydes de SnO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 [128]. Nb_2AlC a également montré la capacité de produire des oxydes de Nb_2O_5 et $NbAlO_4$ pour potentiellement combler les fissures de la matrice ZrO_2 [129].

1.5.1 Méthode de frittage sans pression

plusieurs MAX ont été synthétisés à l'aide de méthodes de frittage sans pression. Cordoue et al. [136] ont mené une étude sur la synthèse de la phase Ti_3SiC_2 MAX en utilisant différents rapports molaires et poudres de départ sous atmosphère

d'Ar. Ils ont atteint une pureté allant jusqu'à 98 % à 1 400 °C. L'approche couramment utilisée dans ces méthodes consiste à utiliser des poudres élémentaires de la phase MAX (Ti, Si, C) et des carbures (SiC, TiC) dans différents rapports molaires.

Dans un autre travail [123], la formation de Ti_3SiC_2 a été réalisée en utilisant de l'hydruure de titane (TiH_2) comme poudre de départ, Liu et al. [137] ont synthétisé la phase Fe_2AlB_2 dans la plage de température de 1 000 à 1 200 °C pendant 1 h en utilisant un frittage sans pression. Ils ont montré qu'une seule phase Fe_2AlB_2 était réalisable par frittage sans pression dans la plage de température de 1 100 à 1 200 °C pendant 1 h et ont conclu que Fe_2AlB_2 est plus facilement formé par le mélange Al/FeB que par Fe/Al/ B selon les calculs d'énergie libre de Gibbs [124].

Pour surmonter ces problèmes de fabrication, la méthode aux sels fondus est la plus adéquate pour la synthèse de poudres céramiques à basse température. Deux méthodes différentes peuvent être distinguées : la méthode assistée par sels fondus et la synthèse protégée par sels fondus (MS^3).

1.5.2 Méthode assistée par sel fondu

La première méthode consiste à mélanger du sel avec les poudres de départ initiales pour améliorer la réactivité. Plusieurs phases MAX ont été produites par cette méthode. Wang et coll. [138] ont synthétisé le carbure ternaire V_2AlC par la méthode assistée par NaCl fondu. Ils ont montré que l'environnement liquide ionique, lorsque le sel fond, favorise la formation de V_2AlC . La température de synthèse a été abaissée de 1 400 °C sans l'aide de sel à 1 050 °C lors de l'utilisation de NaCl.

Tin et coll. [16] ont rapporté la synthèse réussie de la phase Cr_2AlC dans un système binaire NaCl/KCl à 1000 °C. D'autres composés ternaires tels que Ti_3SiC_2 [139] utilisant le sel fondu NaCl et Cr_2AlB_2 [140] utilisant l'eutectique NaCl/KCl ont été synthétisés avec succès en utilisant cette méthode. Dans tous les cas rapportés, la présence de sels a réduit la température et la durée de synthèse, ou les deux. Par conséquent, des produits en poudre très purs ont été formés. Même si la méthode assistée par sels fondus a augmenté la capacité de frittage de plusieurs phases MAX, l'utilisation de gaz de protection inerte reste obligatoire.

1.5.3 Synthèse/frittage sous protection de sels fondus (MS³)

La deuxième méthode a été récemment découverte par Dash et al. [18] Ils ont montré une meilleure alternative à l'atmosphère protectrice de gaz inerte par un procédé de synthèse protégée par sel fondu (MS³). Contrairement à la méthode assistée par sel fondu mentionnée précédemment, où une atmosphère inerte est requise. Ce procédé utilise le sel non seulement comme milieu réactionnel mais également pour protéger les matériaux de l'oxydation lors du traitement à l'air libre. Les sels pressés à froid peuvent former une encapsulation étanche aux gaz autour des poudres initiales, empêchant l'entrée d'air. Figure I.18 Ils ont pu synthétiser différents composés de métaux de transition ternaires (Ti₃SiC₂, Ti₂AlN, TiC et MoAlB) ainsi que du Ti pur. .

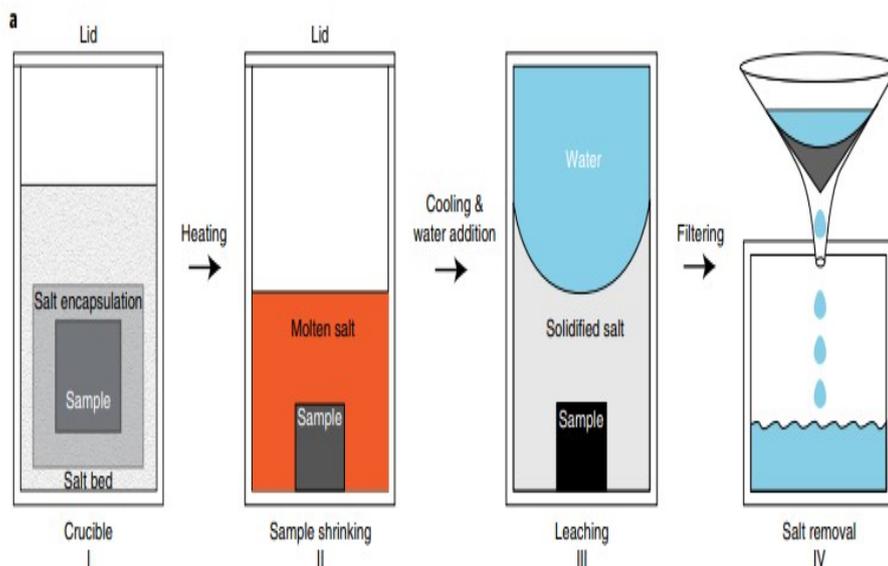


Figure 10 : Schéma pas à pas du procédé MS³ [18]

Dans une autre étude, Roy et al. [141] ont rapporté la synthèse de V₂AlN et Ti₂AlN en utilisant un procédé MS³ modifié où ils ont sauté l'étape d'encapsulation (Figure I.19) en utilisant un mélange de sels eutectiques à bas point de fusion de NaCl-KCl (point de fusion 657°C). La phase unique de Ti₂AlN a été obtenue à 1100 °C, soit 150 °C de moins que celle synthétisée par Dash.

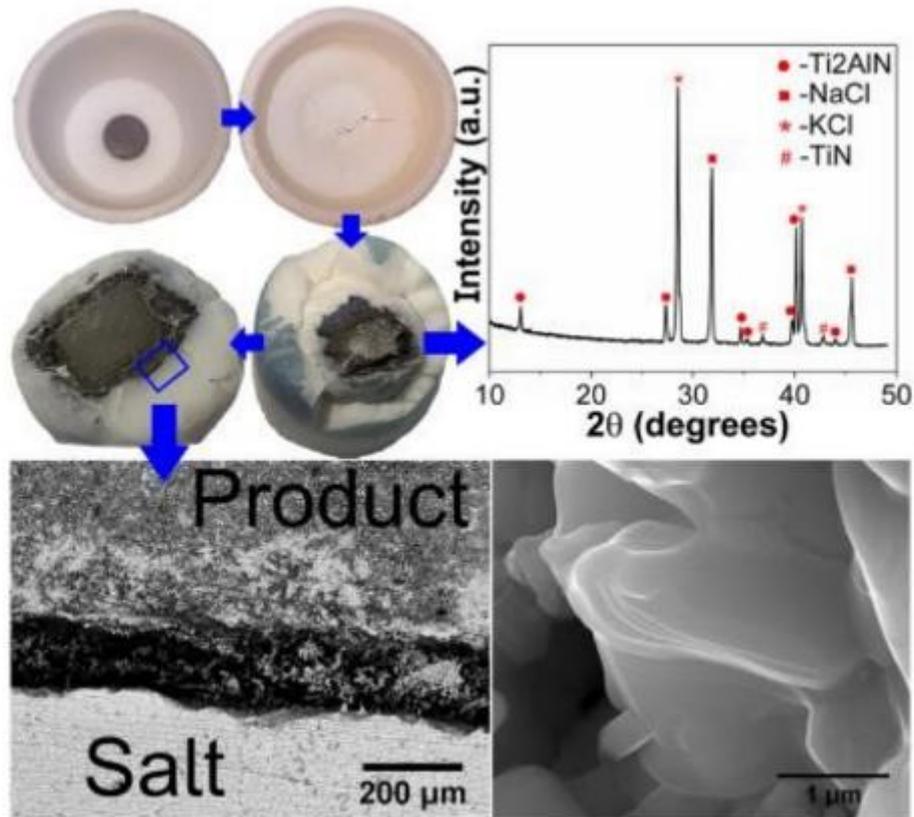


Figure 11 : synthèse protégée par sel fondu (MS^3) sans encapsulation de sel dans du sel fondu eutectique [141].

Récemment, Dey et al. [15] ont synthétisé des poudres de Fe_2AlB_2 , Mn_2AlB_2 et $MoAlB$ par synthèse protégée par des sels fondus avec différents sels ($NaCl$, KBr et eutectique $NaCl-KCl$). Leur méthode expérimentale diffère de la méthode de Dash et al. [18,142]. Les sels n'étaient utilisés que comme bouclier étanche et n'étaient pas mélangés aux poudres initiales. Leur étude a montré que les phases pouvaient être synthétisées en milieu salin sans utiliser de gaz de protection. Malgré tous ces progrès dans la réduction de la température et de la durée de synthèse, le processus de production reste énergivore. Toutes les tentatives visant à les réduire davantage, même avec de légères variations, sont les bienvenues.

Partie 2 : De phase MAX à MXènes

2.1 Synthèse des MXènes

Ce matériau a été obtenu en immergeant une poudre de Ti_3AlC_2 dans une solution à 50 % d'acide fluorhydrique (HF) [19]. Ce traitement chimique entraîne l'élimination de l'élément A de la phase MAX tout en préservant la structure des couches MX. Le résultat est un empilement de tôles 2D en carbure de titane ($Ti_3C_2T_x$) passivées par des terminaisons de surface, notées T, résultant du traitement chimique. Ces terminaisons de surface peuvent être de type OH, O ou F. La composition chimique générale de ces matériaux est $M_{n+1}X_nT_n$.

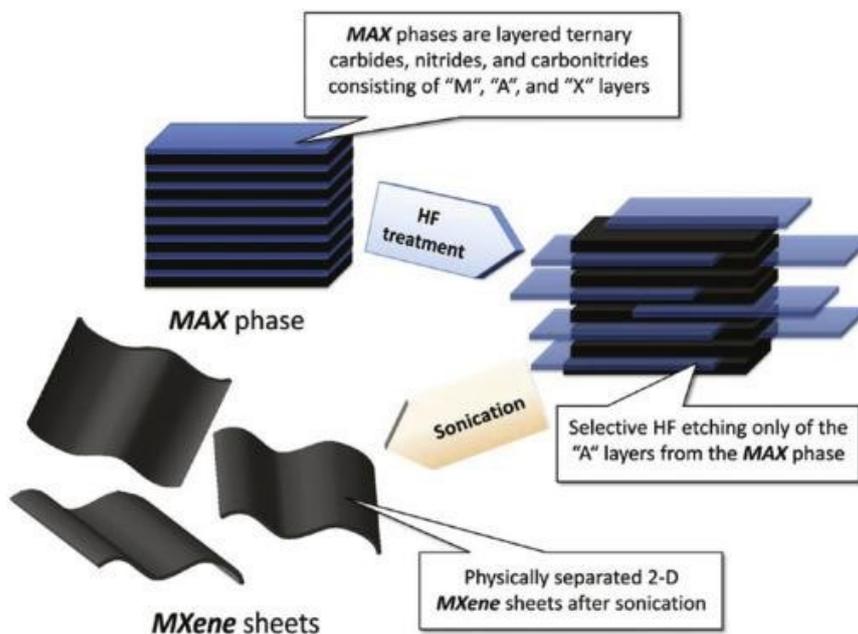


Figure 12: Schéma de synthèse du MXène [150].

La formule chimique du MXène est représentée par $M_{n+1}X_nT_x$, où T représente l'espèce se terminant en surface et x indique la couverture de T sur la surface du MXène. Lorsque $x = 2$, cela signifie que pour chaque atome de surface M, une espèce terminale est attachée [151, 152].

Le processus de terminaison se produit lorsque la couche A est gravée à partir de la phase MAX. À mesure que les liaisons entre les dalles MX et la couche A

atomiquement mince sont rompues, de nouvelles liaisons se forment avec les espèces d'agent de gravure. Le processus de gravure est influencé par les produits chimiques spécifiques utilisés, tandis que le processus de terminaison est démontré théoriquement. La simulation théorique Figure II.2 illustre comment l'agent de gravure (HF) interagit avec le bord de phase MAX (Ti_3AlC_2), ciblant la couche A mais interagissant également avec les éléments M adjacents. HF se dissocie, attirant F vers les éléments A et M, tandis que H préfère former H_2 . À mesure que la concentration de HF augmente, les liaisons MA finissent par se rompre et AlF_3 se forme. Par conséquent, l'élément A est supprimé et le matériau MXène bidimensionnel commence à se former. Après l'élimination de l'élément A, les surfaces exposées de l'élément M sont terminées à la fois par H et F, la surface terminée par F étant la configuration préférée, tandis que le gaz H_2 est libéré comme sous-produit [153].

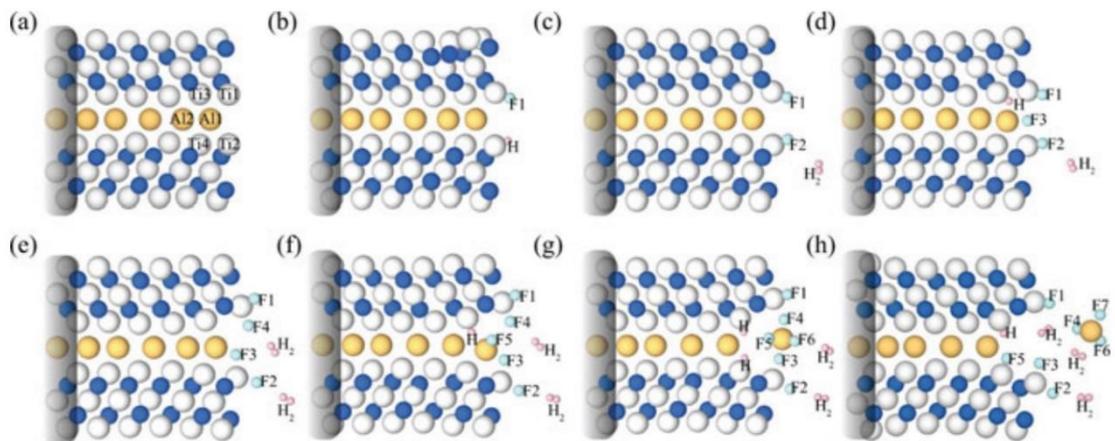
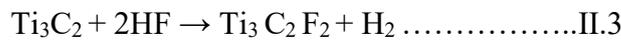
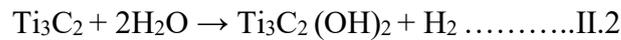
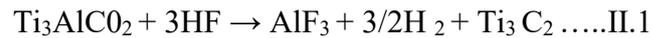


Figure 13 : Configurations atomiques de plus basse énergie lors de l'intercalation étape par étape de HF via le bord Ti_3AlC_2 et de l'extraction de AlF_3 : (a) vierge et (b) un, (c) deux, (d) trois, (e) quatre, (f) cinq, (g) six et (h) sept Complexes MAX intercalés par HF. Les atomes sur le bord gauche sont fixes et représentés ici par une région ombrée. Les boules d'argent, bleues, orange, cyan et roses représentent respectivement les atomes de Ti, C, Al, F et H [153].

Depuis, de nombreux MXènes ont été obtenus, tels que Ti_2C , Nb_2C , V_2C , Ti_3CN et Ta_4C_3 , ainsi que des solutions solides sur le site M, telles que $(Ti_{0.5}, Nb_{0.5})_2C$, $(V_{0.5}, Cr_{0.5})_3C_2$, Mo_2TiC_2 , $Mo_2Ti_2C_3$ et Cr_2TiC_2 [154-156], Dans ce qui suit, nous décrivons la synthèse de les deux MXènes les plus publiés, notamment le Ti_3C_2Tx et le Cr_2CT_x MXène.

2.1.1 Ti₃C₂T_x MXène

La première méthode utilisée pour la synthèse des MXènes consiste à immerger une poudre de la phase MAX dans une solution aqueuse à 50 % de HF pour éliminer l'élément A [19]. Il a été suggéré que ces terminaisons étaient le résultat du processus de gravure, comme l'indiquent les réactions simplifiées suivantes.



Par la suite, d'autres traitements ont été utilisés pour améliorer la qualité des MXènes obtenus et pour surmonter la manipulation complexe du HF concentré.

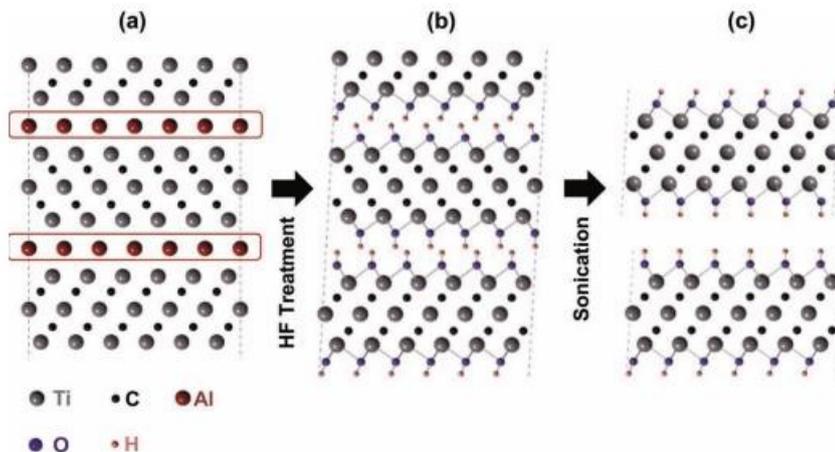


Figure 14 : Schéma du processus de gravure et de délamination du MXène à partir de la phase MAX [19].

Les conditions de synthèse (temps de traitement, concentration et température) sont des facteurs clés pour obtenir du Ti₃C₂T_x de haute qualité.

Hu et coll. [157] ont préparé du Ti₃C₂T_x en utilisant à la fois une faible concentration (6 moles L⁻¹) et une concentration élevée (15 moles L⁻¹) de HF. Les résultats correspondants ont montré que Ti₃C₂ à faible concentration avait une teneur élevée en groupes fonctionnels O, et ils ont prédit qu'une capacité électrolytique

élevée de $1\ 190\ \text{F g}^{-1}$ pourrait être atteinte lorsque Ti_3C_2 se termine par des groupes O.

Il est bien connu qu'une concentration élevée de HF est très dangereuse pour l'environnement et nocive pour la santé. L'un des problèmes du traitement HF est son caractère très agressif, qui conduit souvent à des poudres de MXène contenant des défauts tels que des trous [154]. et l'attaque des obligations MX avant la suppression complète de l'élément A. Le temps de traitement est crucial, ce qui rend le processus utilisant HF difficile à contrôler. En conséquence, plusieurs méthodes de synthèse inoffensives et moins dangereuses ont été proposées pour remplacer le traitement HF pour la préparation de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

Hope et coll. [158] ont proposé un traitement du Ti_3AlC_2 en mélangeant du fluorure de lithium (LiF) dans une solution de HCl et ont montré que les groupements fonctionnels préparés par HF et le mélange LiF-HCl présentaient des différences significatives. Les échantillons préparés avec HF avaient quatre fois plus de terminaisons F, tandis que les échantillons préparés avec LiF-HCl avaient une teneur plus élevée en terminaisons O. Cela suggère que la méthode LiF-HCl est préférée pour produire des MXènes pour batteries.

Dans une autre étude, Gidui et al. [159] ont également indiqué que l'espacement intercouche des échantillons préparés par le mélange (HCl/LiF) est plus grand que celui du MXène obtenu par voie HF, en raison de l'intercalation de plusieurs couches d'eau et d'ions Li^+ entre le Ti_3C_2 feuilles T_x . Le LiF peut également être remplacé par d'autres sels fluorés.

Dans ce domaine, Wang et al. [160] ont préparé des échantillons en utilisant une solution mixte de FeF_3 et de HCl et ont montré un taux d'oxydation plus rapide dans l'eau.

En raison de la toxicité des solutions contenant du fluor, de nombreux autres agents de gravure ont été étudiés. Yang et son groupe [161] ont démontré une approche électrochimique sans fluorure pour la délamination du Ti_3C_2 dans un électrolyte aqueux. Dans cette méthode, les atomes d'aluminium ont été attaqués par des ions chlorure lors d'un processus de gravure anodique, et l'intercalation d'hydrogène d'ammonium a permis l'exfoliation des bords de l'anode, ce qui a donné

un MXène avec deux terminaisons OH et O. Ce MXène présentait une capacité de surface remarquable dans les applications supraconductrices.

Un autre agent de gravure rentable utilisant un milieu alcalin a été étudié par Li et al. [162], qui ont mené des expériences avec NaOH à haute température et à une concentration de 27,5 M, ce qui conduit à ce que l'hydroxyde d'aluminium soit dissous dans NaOH, ce qui donne du MXène très pur.

Gennan Li et al. [163] ont élaboré avec succès le MXène en utilisant KOH. Le MXène résultant n'avait pas de groupes fonctionnels -F et présentait des propriétés de stockage d'énergie améliorées par rapport au MXène synthétisé par HF.

2.1.2 Cr₂CT_x MXène

Jusqu'à présent, il y a eu deux approches pour graver chimiquement Cr₂AlC afin d'obtenir une exfoliation. La première méthode a été développée par Bhuvaneswari Soundiraraju et al. [164] Ils ont utilisé une approche distinctive pour exfolier Cr₂AlC, en utilisant une combinaison de chlorure ferrique (FeCl₃) et d'acide tartrique (TA). Cette technique n'avait pas été utilisée auparavant pour exfolier les phases MAX reconnues.

Cette approche n'a pas été tentée auparavant pour l'exfoliation des phases MAX connues. Dans cette méthode, l'élimination sélective de l'aluminium (Al) est facilitée par la différence de potentiel des électrodes au sein du système. Par la suite, la capacité de formation de complexes organométalliques du TA est utilisée pour éliminer l'Al gravé du Cr₂AlC, empêchant ainsi la formation d'alumine insoluble. Les nanofeuilles bidimensionnelles (2D) résultantes de MLCr₂CT_x (multicouches) sont ensuite délaminiées en FL-Cr₂CT_x (à quelques couches) en les immergeant dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) et en les soumettant à des ultrasons comme décrit dans la figure II.4. . .

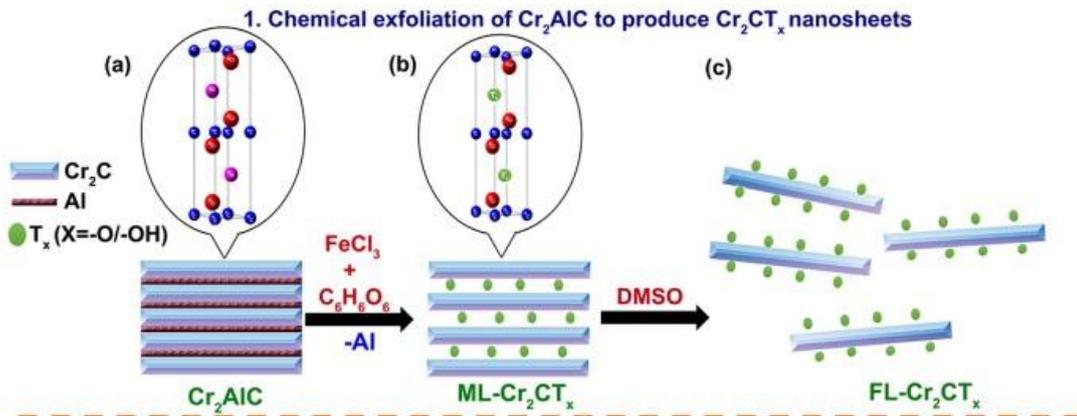


Figure 15 : Représentation schématique de la synthèse de nanofeuillets Cr_2CT_x [164].

La deuxième méthode [165] est une stratégie de synthèse simple, qui a été suggérée pour produire du Cr_2CT_x à partir de Cr_2AlC en utilisant des compositions appropriées de H_2SO_4 et de LiF dans des conditions douces où les couches d'Al ont été gravées à partir des couches de Cr_2AlC et avec succès transformé en un composite de Cr_2CT_x MXène (Cr_2C et Cr_2CO_2) sans intervention de fluorure.

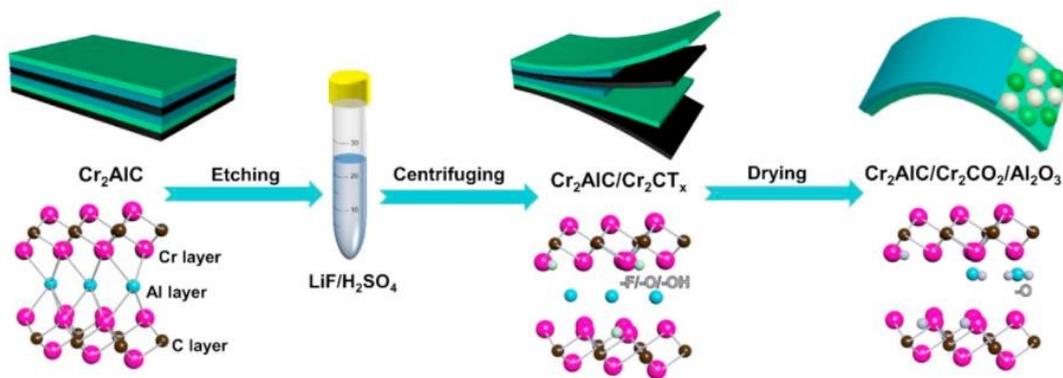


Figure 16 : Le processus de gravure de Cr_2AlC MAX vers Cr_2CT_x MXène [165].

2.2 Propriétés des MXènes

Les matériaux bidimensionnels (2D) ont suscité une grande attention en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques telles que leur grande surface, leur stabilité chimique, leur résistance mécanique, leur stabilité thermique et leurs propriétés optiques.

2.2.1 Propriétés chimiques

Les MXènes possèdent généralement une surface hydrophile. Cependant, Michael Giddu et al. ont découvert que le $Ti_3C_2T_x$ formé en utilisant une combinaison de 10 % de HF avec du LiCl présentait uniquement un échange d'ions et une intercalation de H_2O , contrairement au MXène produit en utilisant 10 % de HF seul [166].

Un diagramme schématique de la figure II.6 illustre les changements d'espacement basal dans ce MXène intercalé [166]. En raison de la présence de l'atome de Ti rédox-actif, les MXènes à base de titane présentent une capacité volumétrique élevée. La couche de carbure conductrice dans les MXènes facilite l'apport d'électrons aux sites rédox-actifs. Les surfaces des oxydes de métaux de transition servent de centres rédox-actifs, favorisant le transport des ions.

En conséquence, les MXènes sont devenus des candidats importants pour les pseudocondensateurs, qui utilisent des réactions redox rapides pour améliorer la densité énergétique (167).

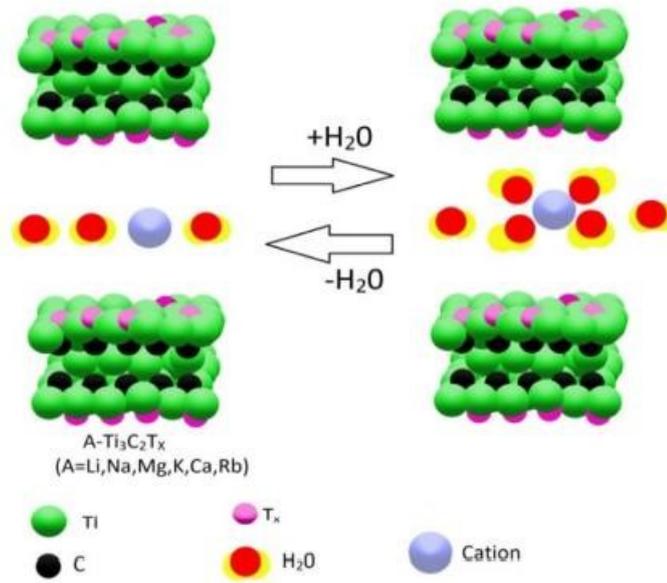


Figure 17 : Diagramme schématique représentant la co-intercalation réversible de H_2O dans des $Ti_3C_2T_x$ MXènes ayant un cation intercalé A (noté $A-Ti_3C_2T_x$) [166].

2.2.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des MXènes sont fortement influencées par leurs terminaisons de surface. Il est prévu que les MXènes à terminaison O présentent une rigidité très élevée, tandis que ceux terminés par d'autres groupes (tels que F et OH) [168] affichent une valeur de rigidité élastique plus faible. Cela est dû à la différence des constantes de réseau des MXènes avec des terminaisons différentes, où les MXènes Oterminés ont généralement des paramètres de réseau plus petits que les MXènes terminés par F ou OH [169]. Les MXènes fonctionnalisés en surface, en général, présentent une flexibilité accrue par rapport aux MXènes nus. Par exemple, la fonctionnalisation du Ti_2C réduit son module d'Young mais lui permet de résister à des contraintes plus importantes que le Ti_2C nu et même le graphène [170]. Les groupes terminés en surface servent de couche tampon pour le Ti_2C lors de la déformation en traction, ralentissant l'effondrement des couches de Ti et augmentant la déformation critique à laquelle le Ti_2C se fracture [21].

Les propriétés mécaniques des MXènes sont également influencées par le nombre de couches atomiques, déterminé par « n » dans sa formule chimique $M_{n+1}X_n$. Des

études [171] ont montré que le Ti_2C MXène le plus fin possède le module d'Young le plus élevé parmi tous les $Ti_{n+1}C_n$ ($n = 1, 2, 3$). Dans le cas des MXènes fonctionnalisés, il a été démontré que comme 'n' diminue, la résistance et la dureté de $M_{n+1}X_nT_x$ augmentent progressivement [172].

2.2.3 Propriétés électroniques

Les MXènes couvrent diverses propriétés électroniques allant de la métallité et de la semi-conductivité à l'insulativité topologique, en raison de leur grande diversité de composition. De nombreuses recherches théoriques et expérimentales ont été menées pour étudier les structures de bande, la densité d'états (DOS) et d'autres propriétés électroniques des MXènes [173].

Les résultats indiquent que la majorité des MXènes (fonctionnalisés) sont métalliques ou semi-métalliques, tandis que seul un petit nombre présente un comportement semi-conducteur.

Les premières études théoriques ont rapporté plusieurs exemples, notamment Sc_2CT_2 ($T = OH, F, O$), Ti_2CO_2 , Zr_2CO_2 et Hf_2CO_2 , avec des bandes interdites allant de 0,24 à 1,8 eV [174].

Notamment, $Sc_2C(OH)_2$, Sc_2CF_2 et Sc_2CO_2 ont signalé des bandes interdites de 0,45, 1,03 et 1,8 eV, respectivement, soulignant l'influence des groupes de surface sur les propriétés électroniques des MXènes [175].

Les structures de bandes de $Sc_2C(OH)_2$ et Sc_2CF_2 présentent plus de similitude que celles de Sc_2CO_2 , car les groupes F et OH nécessitent un électron supplémentaire pour la stabilisation, tandis que O peut accueillir deux électrons supplémentaires. Sur la base de l'analyse de la structure des bandes, cinq structures sur six devraient avoir des bandes interdites indirectes, à l'exception de $Sc_2C(OH)_2$ [176].

Pour mieux comprendre le comportement des semi-conducteurs observé dans certains MXènes fonctionnalisés, les chercheurs ont étudié les structures électroniques des MXènes nus et fonctionnalisés. Les résultats obtenus montrent que, comme les phases MAX, les MXènes nus sont généralement métalliques, l'énergie de Fermi étant apportée par les orbitales d de l'élément M [177].

Les orbitales p de l'élément X sont situées légèrement en dessous des orbitales d, créant une petite bande interdite. Après fonctionnalisation avec des groupes de surface F ou O, l'énergie de Fermi se déplace vers le bas. La fonctionnalisation F conduit à un déplacement vers le bas à mesure que chaque F gagne un électron, tandis que la fonctionnalisation O provoque un déplacement vers le bas supplémentaire, ce qui fait que Ti_2CO_2 devient un semi-conducteur. Les tracés de densité d'états projetés (PDOS) de Ti_2C , Ti_2CF_2 et Ti_2CO_2 fournissent une compréhension plus claire de ce mécanisme [178].

Des études supplémentaires [179,180] ont révélé qu'une déformation ou un champ électrique externe peut fortement influencer la bande interdite de Ti_2CO_2 et Sc_2CO_2 . De plus, la similitude des éléments M, tels que Ti, Zr et Hf, se traduit par des propriétés électroniques similaires.

Comme ils appartiennent au même groupe et ont la même configuration électronique la plus externe ($4s^2$, $5s^2$ et $6s^2$ respectivement), ils présentent une tendance de transition des caractéristiques métalliques aux caractéristiques semi-conductrices. Pour les MXènes M_2CO_2 (M = Ti, Zr, Hf), la bande interdite augmente avec la période du métal M, correspondant à une diminution de la métallicité [179].

Cependant, dans le cas des MXènes $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ et $\text{Ti}_4\text{C}_3\text{O}_2$, le nombre croissant d'éléments Ti (M) contrebalance l'effet des orbitales 2p de O conduisant à un retour au comportement métallique [181].

2.3 Application des MXènes

Les MXènes se trouvent dans diverses applications en raison de leurs propriétés structurales, de surface, optiques, mécaniques, magnétiques et de transport, qui sont considérablement influencées par le processus de fabrication du MXène (182).

Ces caractéristiques ont facilité l'application des MXènes dans le stockage et la conversion d'énergie, les télécommunications, la science des capteurs, les applications environnementales et le domaine biomédical.



Figure 18 : Schéma illustrant l'utilisation des MXènes [183]

2.3.2 Applications énergétiques des MXènes

Dans un monde où nous évoluons vers des sources d'énergie durables et renouvelables, par nature intermittentes, il est crucial de développer des réseaux de distribution plus adaptés à cette caractéristique d'intermittence.

Un réseau avec un déploiement généralisé de dispositifs de stockage d'énergie électrochimiques efficaces est nécessaire pour améliorer l'efficacité opérationnelle et le contrôle de la distribution d'énergie [183]. Il existe donc une obligation de développer des systèmes de stockage électrochimiques performants tels que des batteries, des supercondensateurs et des piles à combustible.

2.3.2.1 Batteries

Afin d'améliorer les propriétés des batteries, un axe de recherche majeur est la découverte de nouveaux matériaux pour la fabrication d'électrodes offrant une meilleure capacité, un meilleur potentiel opérationnel, un meilleur rapport de capacité, une meilleure stabilité du cycle et un coût inférieur. Récemment, les MXènes ont montré un potentiel prometteur en tant qu'électrodes dans les batteries lithium-ion en

raison de leur structure en couches, qui permet une intercalation réversible du Li^+ , et de leurs compositions polyvalentes, permettant d'optimiser les propriétés électrochimiques de la batterie [219].

En 2012, Naguib et al. utilisé le MX ne comme matériau d'électrode négative pour les batteries lithium-ion [146]. Ils ont évalué les propriétés électrochimiques du Ti_2CT_x non délaminé. La figure 19 démontre que Ti_2CT_x présentait une grande capacité irréversible lors de la charge initiale, avec un rendement coulombien initial de 45 %. Par la suite, il a délivré une capacité spécifique de 150-200 mAh/g   un taux C/10 (~ 20 mA/g) tout en conservant une bonne rétention de capacité avec un profil de tension compris entre 0 et 2,0 V vs Li/Li^+ .

Ti_2CT_x et du V_2CT_x non d lamin s dans un électrolyte Li^+ non aqueux [155]. les deux MXènes présentaient des capacités spécifiques de 210 à 220 mAh/g, ainsi que des profils de potentiel inclinés ressemblant à ceux observés pour le Ti_2CT_x .

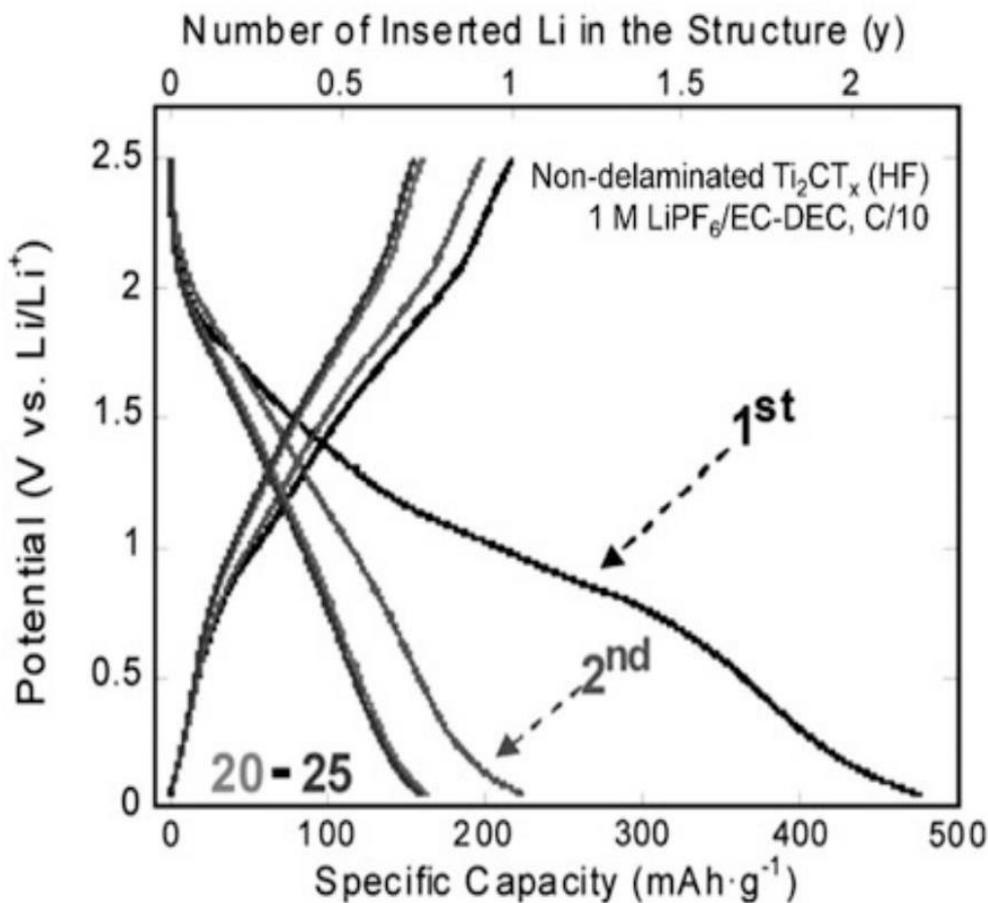


Figure 19 : Courbes charge-décharge du Ti_2CT_x non délaminé synthétisé par traitement HF à taux C/10 dans un électrolyte 1 M $LiPF_6/EC-DEC$ [146].

Étant donné que le lithium est rare dans le monde, ce qui le rend coûteux pour des applications à grande échelle, il est crucial de développer des batteries utilisant des matériaux plus abondants comme le sodium. Des efforts importants sont dirigés vers la recherche sur les électrodes de batterie sodium-ion, et l'utilisation des MXènes s'est révélée prometteuse à cet égard [220].

Les batteries sodium-ion (SIB) présentent un grand potentiel pour le stockage d'énergie à grande échelle en raison de l'abondance et du faible coût du sodium [221]. Les MXènes et leurs nanocomposites sont apparus comme d'excellents matériaux d'électrode pour les batteries sodium-ion haute performance, offrant des perspectives prometteuses dans ce domaine [222].

Lorsque le carbure de titane 2D (TiC_3) est réduit à une épaisseur monocouche, il présente une capacité théorique remarquable allant jusqu'à $1\ 278\ mAh\ g^{-1}$. Ces caractéristiques distinctives font du TiC_3 monocouche, un MXène riche en métaux, un matériau d'anode très prometteur pour les batteries sodium-ion (SIB) par rapport aux autres MXènes multicouches [222].

Sur la base d'études sur les MXènes en tant qu'électrodes pour le stockage électrochimique, telles que les batteries lithium-ion et sodium-ion, l'espacement intercouche important des MXènes pour le stockage des ions (haute énergie) et leur conductivité électronique élevée sont remarquables. Cependant, les MXènes se caractérisent par une capacité irréversible importante dans le cycle initial, se traduisant par une efficacité coulombienne initiale inférieure à 60%. Une alternative intéressante pour répondre à cette caractéristique est le contrôle de l'état de surface des MXènes [223].

2.3.2.2 Super condensateur

Les supercondensateurs stockent l'énergie électrique dans la surface poreuse des électrodes de carbone grâce à l'électrosorption d'ions porteurs de charge [148].

Les MXènes sont très intéressants en tant que matériaux à utiliser comme électrodes dans les supercondensateurs, compte tenu de leur excellente conductivité électrique et de leur structure bidimensionnelle, qui permettent un transport rapide des ions et une grande surface accessible pour les ions [219].

Lukatskaya et coll. [224] ont étudié l'effet de l'intercalation électrochimique de divers cations, tels que Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} et Al^{3+} , sur les capacités de stockage de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXène. En immergeant $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXène dans des solutions aqueuses de sel, une intercalation spontanée des cations a été obtenue.

Cela a conduit à une augmentation significative de la capacité, l'électrode $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ présentant environ 300 Fcm^{-3} , dépassant les valeurs de capacité des matériaux carbonés poreux. Ces découvertes ont incité les chercheurs à explorer le potentiel des MXènes dans les supercondensateurs [182]

Du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ chargé sur un tissu de carbone dérivé de la soie a été utilisé comme matériau d'électrode pour la fabrication de supercondensateurs flexibles. Il présentait une capacité surfacique de 362 mFcm^{-2} , démontrant une excellente flexibilité et stabilité cyclique [157]. Les supercondensateurs à base de MXène ont toujours montré une excellente stabilité cyclique en raison de la forte liaison MX et de la capacité spécifique supérieure [157,225,226]

Dall'Agnesse et al. ont étudié l'effet des surfaces chimiquement modifiées de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXènes avec du diméthylsulfoxyde (DMSO). L'introduction de terminaisons oxygène sur les surfaces a amélioré la capacité spécifique de ces matériaux. Lorsqu'il a été testé dans un électrolyte acide H_2SO_4 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXène a présenté une capacité de 415 Fcm^{-3} à 5 Ag^{-1} , sans aucune dégradation significative observée même après 10 000 cycles [227].

2.3.2.3 Système de protection contre les interférences électromagnétiques

pour éviter la pollution par interférences électromagnétiques (EMI) [228,229] . qui ont un impact significatif sur la santé humaine, avec un risque potentiel d'exposition à long terme aux EMI conduisant au cancer [183,219], il est nécessaire de minimiser ces interférences grâce à des systèmes de protection EMI, [228,229]. en utilisant des matériaux à haute conductivité électrique. Les MXènes, avec leur

excellente conductivité électrique, apparaissent comme des candidats potentiels pour les applications de blindage EMI [230].

Shahzad et coll. [231] ont mentionné trois types de films MXènes ($Ti_3C_2T_x$, $Mo_2Ti_2C_3T_x$ et $Mo_2TiC_2T_x$) qui démontrent d'excellentes performances en tant que systèmes de protection EMI, Liu et al. [232] ont présenté une méthode simple et efficace pour produire des mousses $Ti_3C_2T_x$ MXene autoportantes, flexibles et légères avec une résistance mécanique satisfaisante et une faible densité. Les mousses MXene ont démontré des valeurs d'efficacité de blindage contre les interférences électromagnétiques (EMI SE) plus élevées que leurs homologues en vrac.

Chapitre 2 : matériel et méthode

Partie 1 : synthèse de la phase MAX

Poudre et pesée :

Pour la synthèse de Cr_2AlC , nous avons utilisé 20 grammes de poudre de chromium (Cr), d'aluminium (Al) et de carbone (C), au laboratoire LERTI de l'Université Saad Dahleb 1.



Figure 20 : Les poudres : A- Chromium (Cr) B- Aluminium (Al) C- Carbone (C)

Dans le tableau suivant, le poids des poudres utilisées est indiqué :

Tableau 4 Caractéristiques et poids des différentes poudres

Elément	Marque	Masse molaire (g/mol)	Pesés (g)
Chrome (Cr)	BIOCHEM	52	14.01
Aluminium (Al)	BIOCHEM	26,981539	4.363
Carbone (C)	GRAPHITE	12	1.61757

Homogénéisation :

Pour homogénéiser nos poudres, nous devons les mettre dans une boîte avec 3 billes d'acier de type (FAG) puis mélanger pendant 24 heures manuellement afin d'obtenir une meilleure homogénéité.

Compactage de la poudre :

Après homogénéisation de nos poudres, nous réalisons un processus de compactage à l'aide d'une presse hydraulique (Specac 30 tonne) avec pression appliquée e 10 Tonnes pendant 30 secondes au laboratoire LERTI de l'Université Saad Dahleb 1.

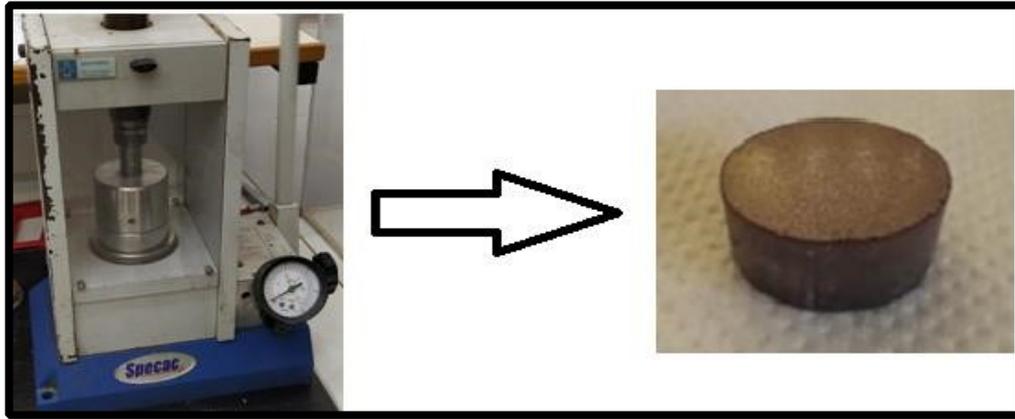


Figure 21 Compactage de Cr₂AlC

Encapsulation et cuisson :

Après cela, nous mettons l'échantillon à l'intérieur du dispositif de compactage et l'immergeons dans du sel KCl, puis nous le comprimons avec une force de 3 tonnes pendant 30 secondes.



Figure 22 Dispositif d'Encapsulation



Figure 23 Echantillon encapsulé

Nous mettons les granulés dans des creusets en alumine et les immergeons dans des sels de KCl, puis les mettons dans un four de type (Nabetherm B180) à moufle à 1000°C, temps de maintien de 1 heure et vitesse de chauffage de 5°C/min.



Figure 24 Creuset en Alumine



Figure 25 Four (Nabetherm B180)

Récupération des poudres :

Nous récupérons l'échantillon du four après refroidissement et immersion dans l'eau afin de dissoudre le sel.



Figure 26 Sel protecteur fondu

Une fois le sel dissous, nous prélevons l'échantillon et le mettons dans un Bécher d'eau. Ensuite, nous prenons Bécher et le posons sur un agitateur magnétique à une vitesse de 70°C afin de devenir une poudre.



Figure 27 Agitateur magnétique

Ensuite, nous filtrons notre poudre de l'eau.



Figure 28 Filtration de Cr_2AlC

Lorsque nous terminons le processus de filtrage, nous séchons notre poudre à l'aide d'un Etuve de type (MEMMERTI) à une température de 80°C pendant 24 heures.

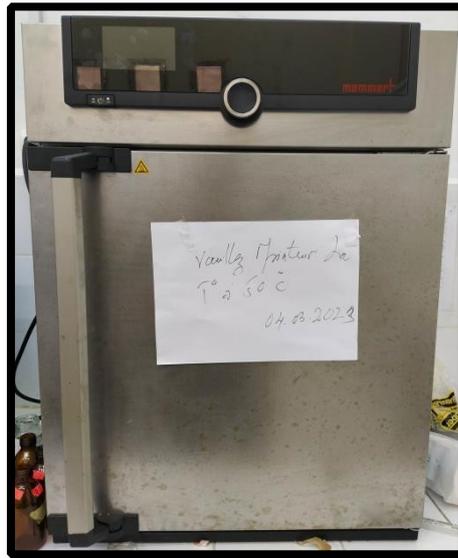


Figure 29 Etuve (MEMMERTI)

Après séchage, nous récupérons notre poudre et la mettons dans une boîte pour l'utiliser dans nos études.

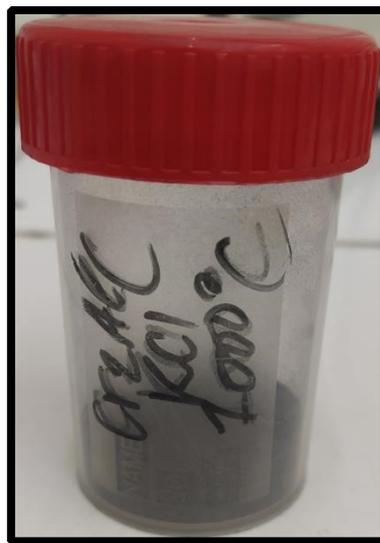


Figure 30 Poudre de Cr_2AlC

Partie 2 : synthèse des Mxenes

2.1 Synthèse de Cr_2CT_x

Cr_2CT_x a été élaboré selon la référence [233] : Un mélange de 75,5 mL de solution 2M H_2SO_4 et 2,2 g de LiF a été agité pendant 5 min pour obtenir une solution homogène. 3,3 g de Cr_2AlC ont été ajoutés progressivement à la solution mixte (LiF et H_2SO_4) pour éviter la violente réaction exothermique, puis le système a été laissé réagir pendant 30 minutes sous agitation magnétique dans un bain d'huile à 30° C. L'assistance par ultrasons a été utilisée pour disperser la poudre dans de l'eau déminéralisée et de l'éthanol. La suspension résultante a été lavée au moins cinq fois en utilisant de l'eau désionisée et de l'éthanol avec séparation de la poudre du surnageant à 4 000 tr/min par centrifugation pendant 6 min pour chaque opération de lavage. Enfin, le sédiment hydraté a été séché à 80 °C pendant 24 h.

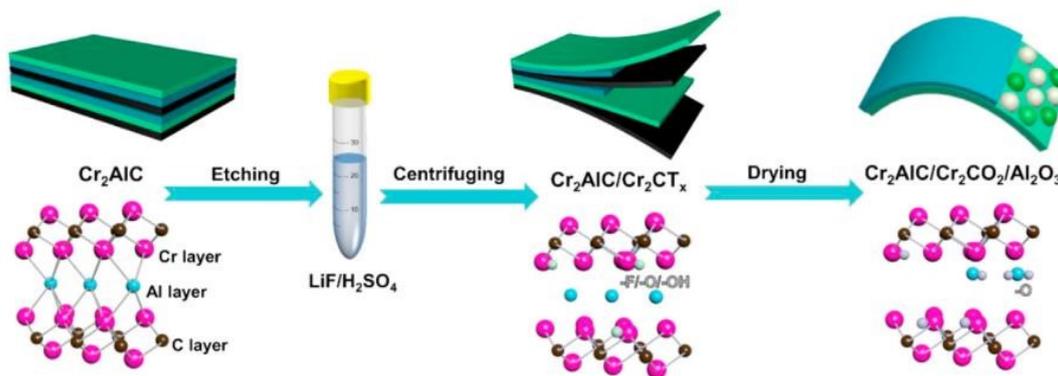


Figure 31 : Le schéma proposé illustre le processus de gravure de la phase Cr_2AlC MAX à Cr_2CT_x MXène [233]

2.2 Synthèse de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

3 g de Ti_2AlC ont été immergés dans 60 ml d'acide fluorhydrique à 40 % en poids et le mélange a été agité pendant 2 h. La suspension résultante a ensuite été lavée avec de l'eau distillée et centrifugée pour éliminer les impuretés restantes et le HF jusqu'à ce que la solution atteigne un pH de 5 à 6, après quoi le sédiment humide a été lavé deux fois avec de l'éthanol. Le produit final a été séché dans une étuve sous vide à 50 °C pendant 24 h.

Partie 3 : préparation du composite Ni-Cr₂CTx

Pour notre travail, on a utilisé une poudre de Nickel a 0.25% , 0.5% , 0.75% et 1% . Concernant le renfort on a utilisé deux différentes poudres de type Mxenes (Cr₂CTx).

3.1 La pesée :

On a fait la pesée des poudres à l'aide d'une balance de précision. Le mélange des poudres a été fait manuellement en utilisant des boites en plastic fermée (contenants des billes d'acier) pendant 20 minutes. Cette opération a le rôle d'homogénéiser le mélange des poudres.

On a fait varié le pourcentage des poudres afin d'obtenir plusieurs composites, cette méthode a pour but de voire l'effet de l'ajout de la MXènes (renforcement) sur les propriétés du Nickel.

3.2 Compactage à froid :

Après la pesée et le mélange de la poudre on la met dans un dispositif. Utilisant une presse hydraulique de type (Specac 30 tonne). En appliquant une pression de 5 Tonne pendant 30 secondes.



Figure 32 : Dispositif de compactage des poudres.

3.3 Traitement thermique de frittage :

On a placé les pastilles obtenues par compactage à froid sur un porte échantillon en graphite (Figure 33), afin de le mettre dans le four de frittage.



Figure 33 : Porte échantillons en graphite.

Le traitement thermique (frittage) a été réalisé sous atmosphère contrôlée (Argon) à l'intérieur d'un four de type TAP au sein de la société General Electric (Guerouaou, Blida).

Le cycle thermique du traitement est représenté dans la Figure 34.

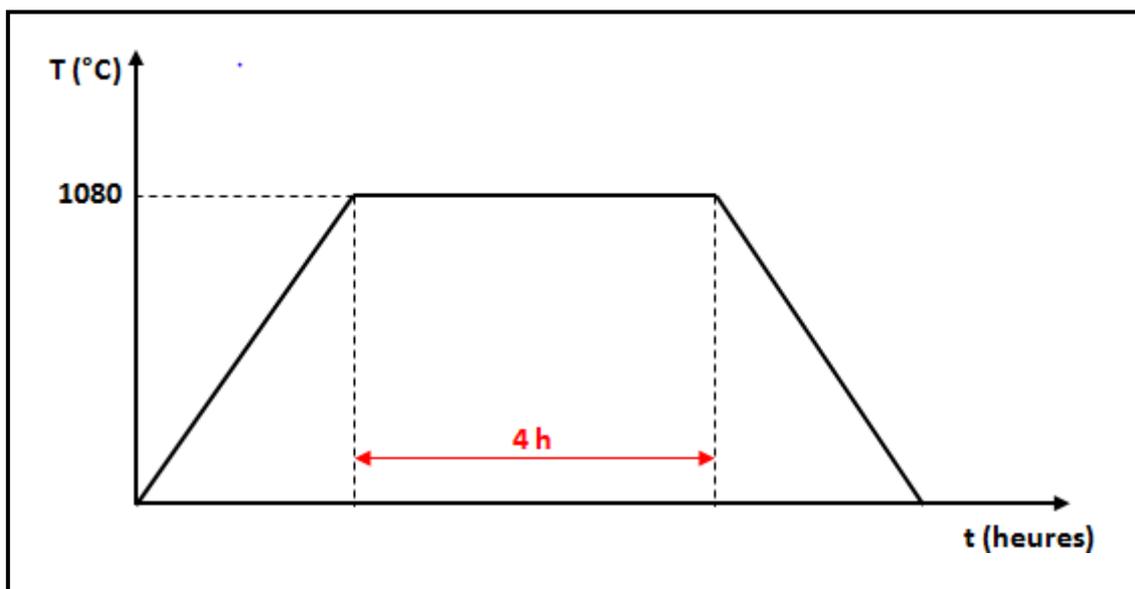


Figure 34 : Le cycle thermique du traitement.

3.4 Polissage :

Après le frittage, Nous effectuons le polissage de nos échantillons pour obtenir un très bon état de surface, en utilisant différents papiers abrasifs à granulométrie croissante (de 400 à 4000). Nous frottons l'échantillon sur le papier abrasif à la main jusqu'à ce qu'il devienne une surface sans les stries et les porosités.

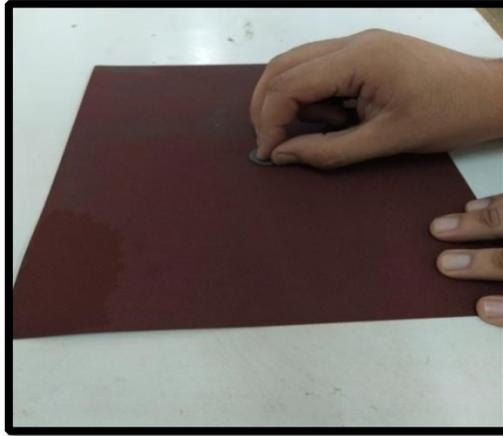


Figure 35 Polissage à la main

Ensuite, nous effectuons un polissage final avec une solution de diamant de 3 μm , 1 μm et 0,25 μm sur la peau de chamois pour obtenir une surface lisse. Ce processus s'est déroulé au niveau du Laboratoire d'Etudes et de Recherche en Technologie Industrielle (Université de Blida 1).

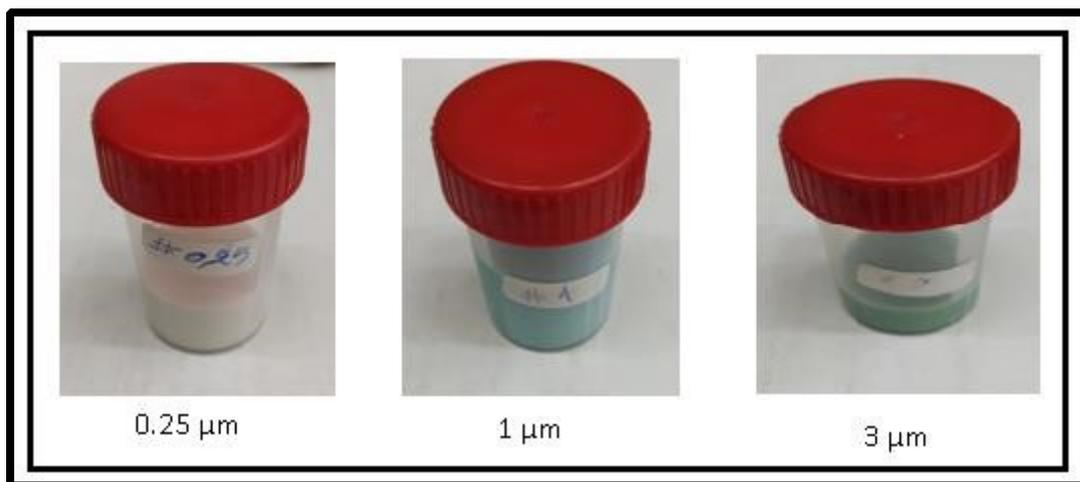


Figure 36 Pâte diamantée



Figure 37 Avant polissage



Figure 38 Après polissage

Partie : 4 les testes

4.1 Le microscope optique :

La microscopie optique permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux, dont la résolution est trop faible.

Nous avons utilisé un microscope optique Nikon Eclipse LV150N connecté à un ordinateur permettant d'enregistrer l'image microscopique observée.

Le processus s'est déroulé au laboratoire d'études et de recherche dans le domaine de la technologie industrielle (Université de Blida 1).

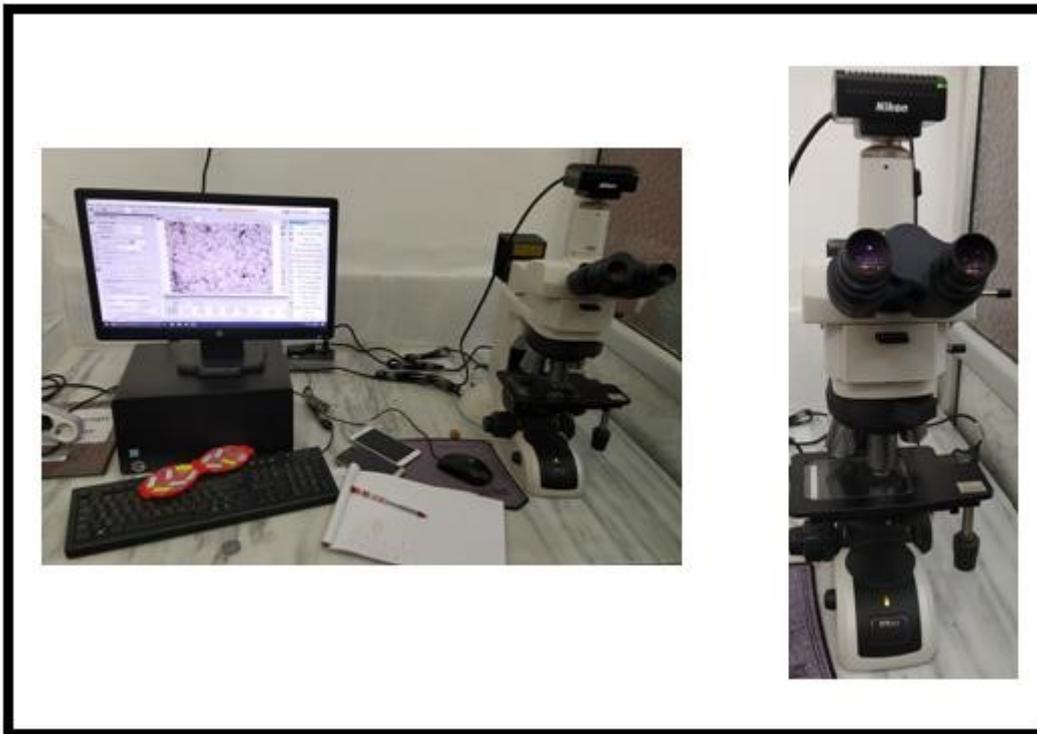


Figure 39 Microscope optique de type Nikon Eclipse LV150N.

4.2 Test tribologique (linéaire) :

L'essai d'usure a été réalisé à l'aide d'un tribomètre linéaire au laboratoire d'Etudes et de Recherches en technologie industrielle (LERTI) (Université de Blida 1) à l'aide d'un tribomètre de type CSM, Suisse, Anton Paar TRB3 relié à un ordinateur afin de nous donner les résultats de le test de frottement.

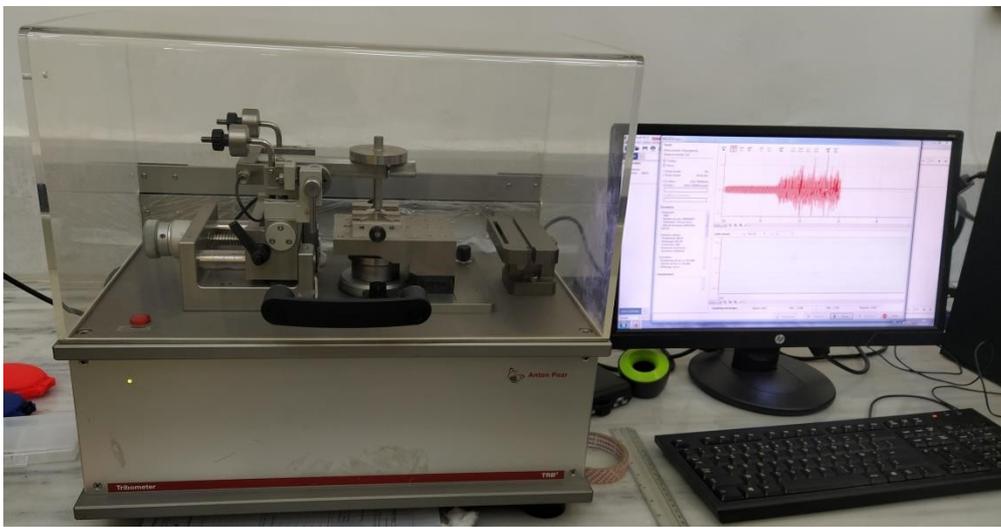


Figure 40 Tribomètre de type CSM, Suisse, Anton Paar TRB3.

Un échantillon subit un mouvement linéaire lorsqu'il est en contact avec une broche fixe avec une bille en acier 100Cr6 à l'intérieur et une charge de pression lui est appliquée. Un cylindre en acier est placé sur la broche et un moteur électrique linéaire est ensuite entraîné. La force normale et la force de frottement sont mesurées à l'aide de capteurs.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

4.1 Synthèse des phases MAX

La figure IV.7a représente l'échantillon Cr_2AlC prélevé du four avec du sel KCl. Le sel apparaît légèrement transparent et reste de couleur blanche.

Sur la figure IV.7b, après l'élimination du sel, nous avons observé que l'échantillon de surface Cr_2AlC avec KCl devenait transparent.

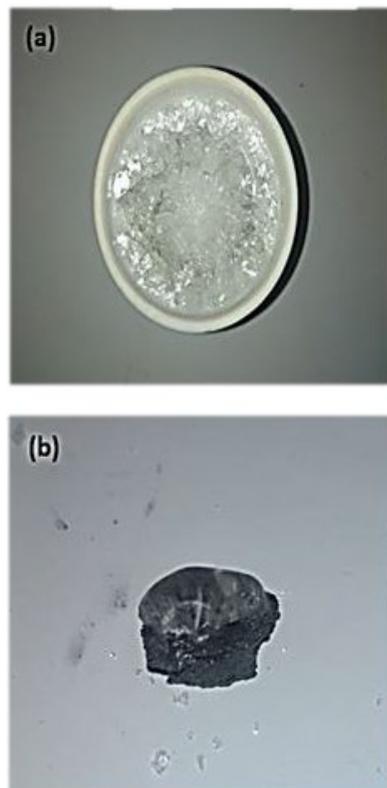


Figure 41 : Photographies numériques montrant (a) : échantillon de Cr_2AlC prélevé au four avec du sel KCl , (b) : l'échantillon de Cr_2AlC après élimination du sel.

4.2 Synthèse de Cr_2AlC

Pour afficher clairement l'effet de la protection saline sur la synthèse de la phase MAX Cr_2AlC , nous avons testé le sels KCl. Nous avons surveillé l'échantillons synthétisés avec XRD.

4.3 Caractérisation de phase MAX Cr₂AlC avec blindage KCl par diffraction des rayons X

Figure 42 : présente l'analyse par diffraction des rayons X du Cr₂AlC synthétisé à températures de 1000 °C pendant 1 h avec un rapport molaire de 2Cr/1,2Al/1C. Pour l'échantillon synthétisé à 1000 °C en utilisant KCl, le schéma montre que les phases principales sont Cr₂AlC avec quelques pics de Cr₂Al et Cr₃C₇. À 1000 °C.

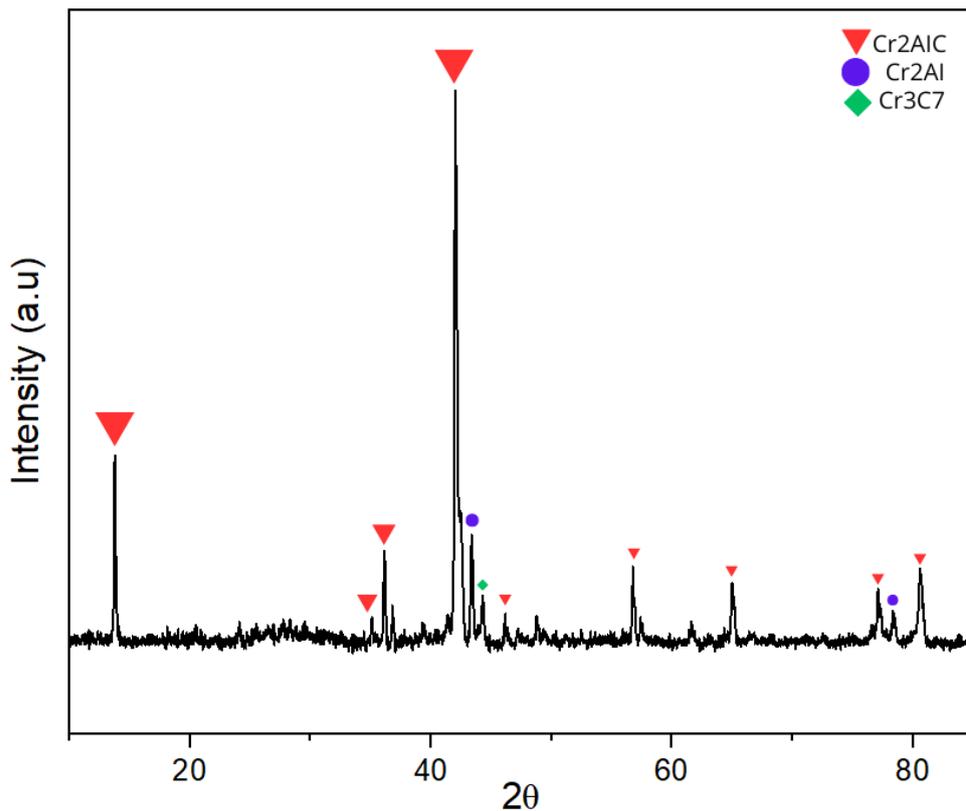


Figure 42 : Analyse par diffraction des rayons X du Cr₂AlC synthétisé à températures de 1000 °C pendant 1 h avec un rapport molaire de 2Cr/1,2Al/1C.

La DRX a révélé une synthèse réussie d'une phase unique de Cr₂AlC accompagnée d'une petite quantité de Cr₂Al et de Cr₃C₇.

Cr₂AlC presque monophasés peuvent être obtenus par frittage sans pression du mélange 1,2Al/2Cr/1C avec KCl à 1 000 °C pendant seulement 1 h.

Du résultat ci-dessus, nous pouvons conclure que l'influence du chlorure de potassium (KCl) sur la synthèse des phases est multiple, ce qui en fait le choix optimal

en milieu réactif. Il démontre des capacités supérieures pour accélérer le processus de formation de phase, ce qui entraîne une réduction notable de la température de formation requise.

Microscopie électronique à balayage de la phase MAX La figure IV.12 montre des micrographies SEM d'un échantillon synthétisé à 1 000 °C avec du sel de KCl pendant 1 h. Le résultat révèle que la taille des particules (figure IV.12.a) est de 10 à 50 μm , comme indiqué à un grossissement plus élevé. Fig IV.12.b où les particules Cr_2AlC présentent une forme aléatoire avec une taille de 4 μm . Tian et al.[16] trouvent également que la taille du Cr_2AlC synthétisé par la méthode assistée par sel fondu (KCl, NaCl) est d'environ 2 à 8 μm .

Il a été démontré que la méthode au sel fondu diminue la taille des particules à mesure que le rapport massique du sel au matériau précurseur augmente. La taille des particules de la phase MAX diminue considérablement [245], et cela est attribué au sel fondu pénétrant entre les grains de la phase MAX pour empêcher leur agglomération et leur frittage [140].

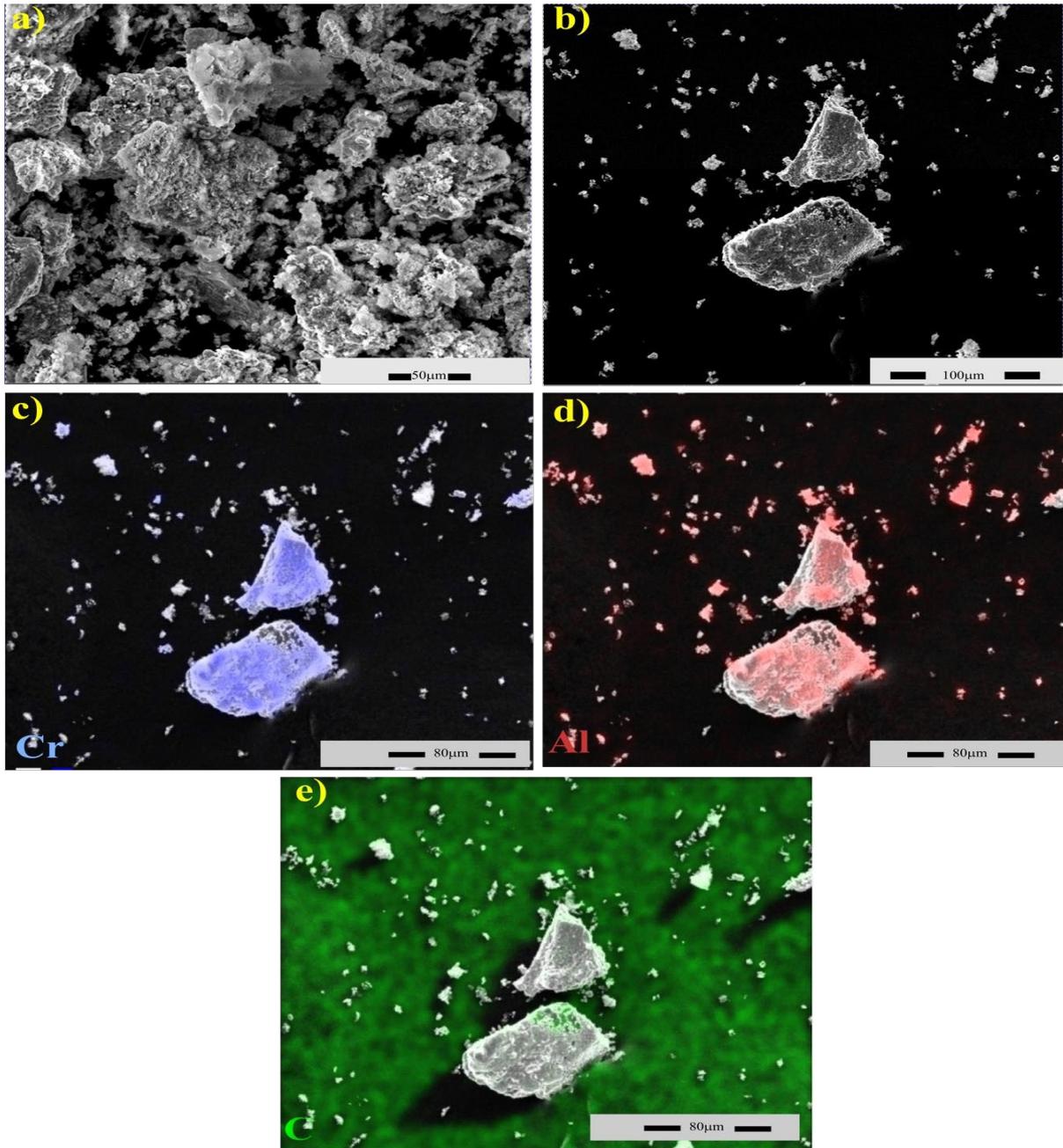


Figure 43 : (a) Micrographies MEB de Cr_2AlC synthétisé avec du sel de KCl à 1 000 °C, b) Grossissement plus élevé. Cartographie élémentaire SEM-EDS de : (c) chrome, (d) aluminium et (e) carbone.

4.4 DRX de Cr₂CT_x bidimensionnel

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (DRX), figure IV.13, révèlent la présence à la fois de la phase précurseur MAX (Cr₂AlC) et du MXène (Cr₂CT_x). Dans le motif XRD de Cr₂CT_x, certains pics d'Al₂O₃ sont observés, qui peuvent être attribués à l'interaction des atomes d'Al et de Cr gravés avec des liaisons -O et -OH dans une solution acide. Cette interaction conduit à la formation d'Al₂O₃ et de Cr₂CO₂. Le remplacement de l'élément A par une terminaison de surface après gravure est perceptible par un déplacement du motif XRD, indiquant une exfoliation [164, 165].

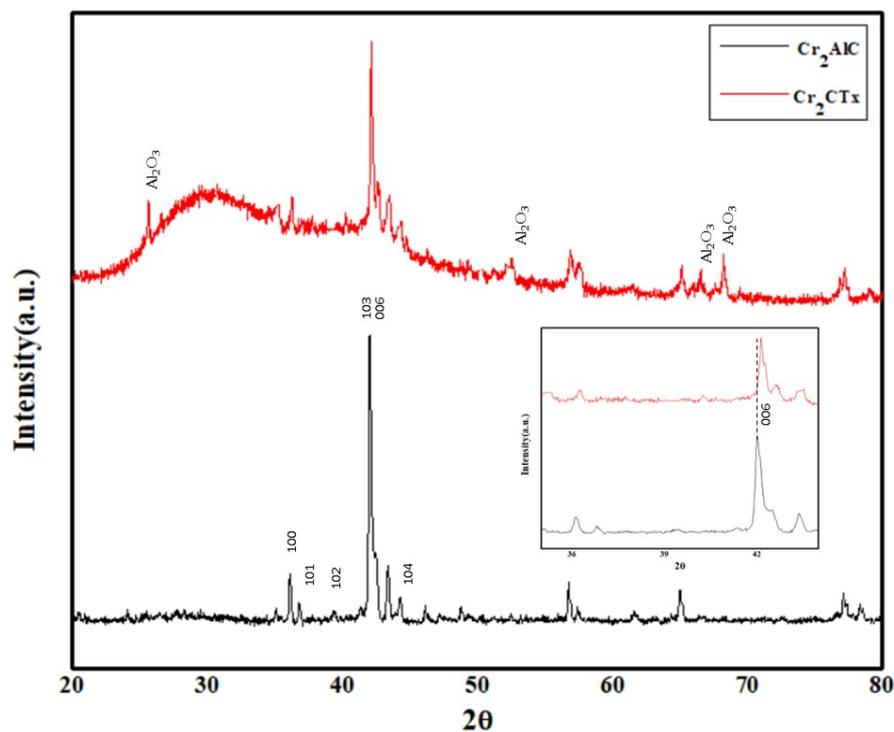
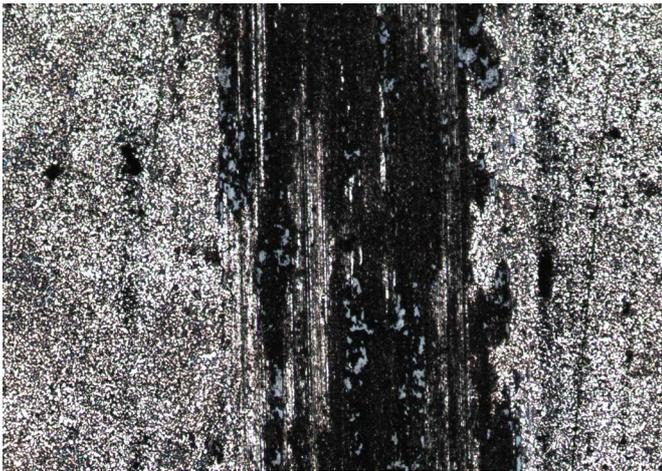


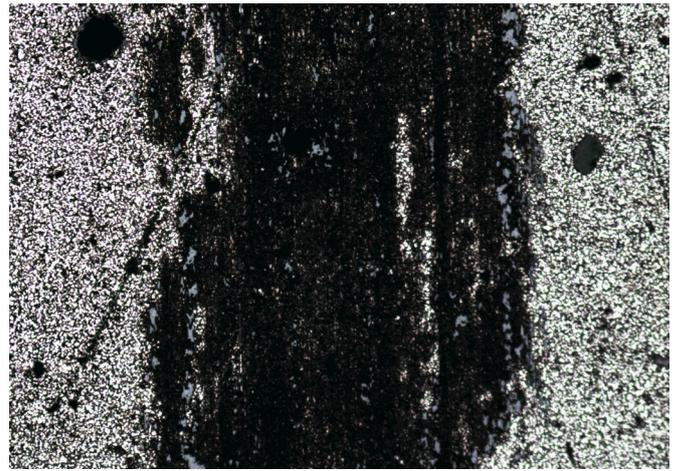
Figure 44 : Diagrammes DRX du MAX (Cr₂AlC) et de son MXène (Cr₂CT_x).

En zoomant sur les données XRD, un décalage significatif est observé dans le pic de diffraction caractéristique le plus intense à $\theta = 42,26$, correspondant au plan 006. Ces résultats présentent des similitudes avec ceux de [165].

4.5 Microscopie optique sur Ni-Cr₂CTx



0.25-Cr₂CTx



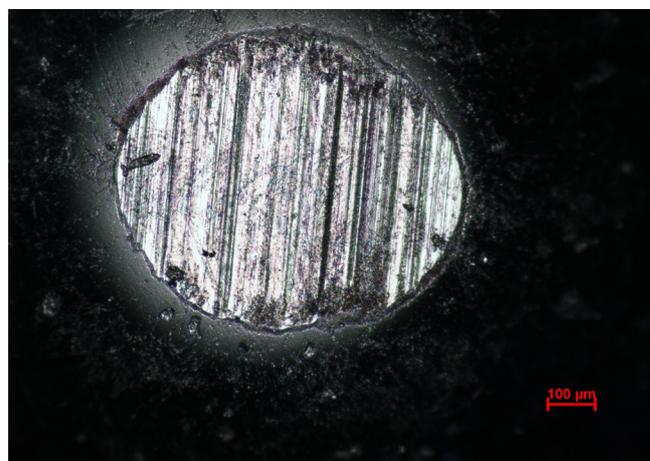
1-Cr₂CTx



100Ni-0p-Cr₂CTx



0.5-Cr₂CTx



Echelle

4.6 Conclusion

Ce mémoire a exploré avec succès la synthèse et la caractérisation de la phase MAX Cr_2AlC et de son dérivé MXène Cr_2CTx , en mettant en avant des méthodes novatrices et efficaces. La méthode de sel fondu s'est révélée particulièrement efficace pour la synthèse de Cr_2AlC , permettant une production rapide et de haute pureté. Les caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé la structure et la composition souhaitées du Cr_2AlC synthétisé.

La conversion de Cr_2AlC en Cr_2CTx a été réalisée via une méthode alternative, optimisant les propriétés des MXènes obtenus. Les résultats ont montré que les MXènes présentent une excellente conductivité électrique, une grande surface spécifique et des propriétés mécaniques et chimiques remarquables, les rendant prometteurs pour diverses applications technologiques, notamment dans les domaines des batteries et des supercondensateurs.

En conclusion, cette étude a démontré la faisabilité et l'efficacité des méthodes proposées pour la synthèse des phases MAX et MXènes, ouvrant la voie à des améliorations futures et à une production à plus grande échelle. Les perspectives d'application des matériaux étudiés sont vastes, et des recherches supplémentaires pourraient permettre d'optimiser encore davantage leurs propriétés et d'explorer de nouvelles utilisations. Cette recherche contribue ainsi significativement à l'avancement des connaissances dans le domaine des matériaux avancés, avec des implications potentielles importantes pour les technologies de demain.

Les références

- [1] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Carbures de formule T₂MC, Journal of the Less Common Metals 7 (1964) 133-138. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/00225088\(64\)90055-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/00225088(64)90055-4).
- [2] MW Barsoum, T. El-Raghy, Synthèse et caractérisation d'une céramique remarquable : Ti₃SiC₂, J. Am. Céram. Soc. 79 (1996) 1953.
- [3] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, MW Barsoum, SR Kalidindi, Damage Mechanisms around Hardness Indentations in Ti₃SiC₂, Journal of the American Ceramic Society 80 (1997) 513-516. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02861.x>.
- [4] MW Barsoum, Phases MAX : propriétés des carbures et nitrures ternaires usinables, (2013).
- [5] L.-O. Xiao, S.-B. Li, G. Song, WG Sloof, Synthèse et stabilité thermique de Cr₂AlC, J Eur Ceram Soc 31 (2011) 1497-1502. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.009>.
- [6] B. Shalini Reghunath, D. Davis, KR Sunaja Devi, Synthèse et caractérisation de la phase Cr₂AlC MAX pour les applications photocatalytiques, Chemosphere 283 (2021) 131281. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131281>.
- [7] X. Li, S. Wang, G. Wu, D. Zhou, J. Pu, M. Yu, Q. Wang, Q. Sun, Comportements d'oxydation et de corrosion à chaud de la phase MAX Ti₃SiC₂, Ti₂AlC, Cr₂AlC, Ceram Int 48 (2022) 26618-26628. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.356>.
- [8] Z. Wang, G. Ma, L. Liu, L. Wang, P. Ke, Q. Xue, A. Wang, Revêtements de phase Cr₂AlC MAX haute performance : mécanismes d'oxydation dans la plage de température de 900 à 1100 °C, Corros Sci 167 (2020) 108492. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108492>.
- [9] M. Ade, H. Hillebrecht, Borures ternaires Cr₂AlB₂, Cr₃AlB₄ et Cr₄AlB₆ : les premiers membres de la série (CrB₂)_nCrAl avec n = 1, 2, 3 et un concept unificateur pour les borures ternaires en tant que phases MABP, Inorg Chem 54 (2015) 6122-6135. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00049>.
- [10] S. Kota, M. Sokol, MW Barsoum, Un rapport d'avancement sur les phases MAB : borures de métaux de transition ternaires laminés atomiquement, International Materials Reviews 65 (2020) 226-255. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1637090>.
- [11] J. Liu, S. Li, B. Yao, J. Zhang, X. Lu, Y. Zhou, Stabilité thermique et résistance aux chocs thermiques de Fe₂AlB₂, Ceram Int 44 (2018) 16035-16039. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.042>.
- [12] J. Liu, S. Li, B. Yao, S. Hu, J. Zhang, W. Yu, Y. Zhou, Synthèse et caractérisation rapides d'un composé Fe₂AlB₂ nanolaminé, J Alloys Compd 766 (2018) 488-497. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.352>.
- [13] Y. Bai, D. Sun, N. Li, F. Kong, X. Qi, X. He, R. Wang, Y. Zheng, Propriétés mécaniques à haute température et comportement aux chocs thermiques des phases

MAB à couches ternaires Fe₂AlB₂, *Int J Métaux réfractaires Hard Mater* 80 (2019) 151-160. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.01.010>.

[14] S. Kota, E. Zapata-Solvas, A. Ly, J. Lu, O. Elkassabany, A. Huon, WE Lee, L. Hultman, SJ May, MW Barsoum, Synthèse et caractérisation d'un borure nanolaminé formant de l'alumine : MoAlB , *Sci Rep* 6 (2016) 26475. <https://doi.org/10.1038/srep26475>.

[15] M. Dey, S. Javaid, D. Clifford, V. Sharma, R. Barua, S. Gupta, Synthèse de poudres de borures ternaires nanocouches (phases MAB) par un procédé de synthèse/frittage durable protégé par sels fondus (MS3), *J Mater Sci* 57 (2022) 2436-2454. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06779-0>.

[16] W.-B. Tian, P.-L. Wang, Y.-M. Kan, G.-J. Zhang, poudres Cr₂AlC préparées par la méthode des sels fondus, *J Alloys Compd* 461 (2008) L5 – L10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.094>.

[17] JZFW et YT Dan Xiao, Synthèse de poudres Cr₂AlC de taille nanométrique par la méthode du sel fondu, *J Nanosci Nanotechnol* 15, 7341-7345, 2015 (nd).

[18] A. Dash, R. Vaßen, O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, Synthèse protégée par des sels fondus de matériaux sujets à l'oxydation dans l'air, *Nat Mater* 18 (2019) 465-470. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-03281>.

[19] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, MW Barsoum, Nanocristaux bidimensionnels produits par exfoliation de Ti₃AlC₂, *Advanced Materials* 23 (2011) 4248-4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.

[20] J. Nan, X. Guo, J. Xiao, X. Li, W. Chen, W. Wu, H. Liu, Y. Wang, M. Wu, G. Wang, Nano-ingénierie de matériaux 2D à base de MXène pour le stockage d'énergie Applications, *Small* 17 (2021) 1902085. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.201902085>.

[21] X. Zhan, C. Si, J. Zhou, Z. Sun, composites à base de MXène et MXène : synthèse, propriétés et applications liées à l'environnement, *Nanoscale Horiz* 5 (2020) 235-258. <https://doi.org/10.1039/c9nh00571d>.

[22] YAJ Al-Hamadani, B.-M. Jun, M. Yoon, N. Taheri-Qazvini, SA Snyder, M. Jang, J. Heo, Y. Yoon, Applications des membranes à base de MXène dans la purification de l'eau : une revue, *Chemosphere* 254 (2020) 126821. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126821>.

[23] MW Barsoum, phases MAX : propriétés des carbures et nitrures ternaires usinables. 1ère éd., 2013.

[24] Q. Zhang, Y. Zhou, X. San, D. Wan, Y. Bao, Q. Feng, S. Grasso, C. Hu, Synthèse par explosion thermique de la première phase ternaire en couches Hf₂TeB MAX contenant du Te, *J Eur Ceram Soc* 43 (2023) 173-176. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.09.051>.

[25] MM Ali, MA Hadi, I. Ahmed, AFMY Haider, AKMA Islam, Propriétés physiques d'un nouveau composé ternaire à base de bore Ti₂InB₂, *Mater Today Commun* 25 (2020) 101600. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101600>.

- [26] S. Kota, E. Zapata-Solvas, A. Ly, J. Lu, O. Elkassabany, A. Huon, WE Lee, L. Hultman, SJ May, MW Barsoum, Synthèse et caractérisation d'un borure nanolaminé formant de l'alumine : MoAlB , Sci Rep 6 (2016) 26475. <https://doi.org/10.1038/srep26475>.
- [27] S. Kota, M. Sokol, MW Barsoum, Un rapport d'avancement sur les phases MAB : borures de métaux de transition ternaires laminés atomiquement, International Materials Reviews 65 (2020) 226-255. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1637090>.
- [28] W. Jeitschko, H. Nowotny, Die Kristallstruktur von Ti₃SiC₂— ein neuer Komplexcarbidge-Typ, Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly 98 (1967) 329-337. <https://doi.org/10.1007/BF00899949>.
- [29] W. Jeitschko, Die Kristallstruktur von MoAlB, Monatshefte Für Chemie Und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften 97 (1966) 1472-1476. <https://doi.org/10.1007/BF00902599>.
- [30] J. Lis, R. Pampuch, J. Piekarczyk, L. Stobierski, Nouvelles céramiques basées sur Ti₃SiC₂, Ceram Int 19 (1993) 219-222. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0272-8842\(93\)90052-S](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0272-8842(93)90052-S).
- [31] MW Barsoum, T. El-Raghy, Synthèse et caractérisation d'une céramique remarquable : Ti₃SiC₂, Journal of the American Ceramic Society 79 (1996) 1953-1956. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x>.
- [32] MW Barsoum, T. El-Raghy, LUJT Ogbuji, Oxydation Of Ti₃SiC₂ in Air, J Electrochem Soc 144 (1997) 2508. <https://doi.org/10.1149/1.1837846>.
- [33] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, MW Barsoum, SR Kalidindi, Damage Mechanisms around Hardness Indentations in Ti₃SiC₂, Journal of the American Ceramic Society 80 (1997) 513-516. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02861.x>.
- [34] SA Thomas, J. Cherusseri, Progrès récents dans la synthèse et les propriétés des MXènes à base de zirconium pour application dans les batteries rechargeables, Energy Storage n/a (2023) e475. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/est.475>.
- [35] O. Shi, L. Xu, A. Jiang, Q. Xu, Y. Xiao, D. Zhu, S. Grasso, C. Hu, Synthèse et résistance à l'oxydation des monocristaux de MoAlB, Ceram Int 45 (2019) 2446-2450 . <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.170>.
- [36] S. Kota, E. Zapata-Solvas, C. YX, M. Radovic, L. WE, B. MW, Oxydation isothermique et cyclique du MoAlB dans l'air de 1 100 degrés C à 1 400 degrés C, J Electrochem Soc 164 (2017) C930-C938. <https://doi.org/10.1149/2.1891713jes>.
- [37] S. Kota, Y. Chen, J. Wang, SJ May, M. Radovic, MW Barsoum, Synthèse et caractérisation du stratifié atomique Mn₂AlB₂, J Eur Ceram Soc 38 (2018) 5333-5340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.051>.
- [38] J. Liu, S. Li, B. Yao, S. Hu, J. Zhang, W. Yu, Y. Zhou, Synthèse et caractérisation rapides d'un composé Fe₂AlB₂ nanolaminé, J Alloys Compd 766 (2018) 488-497. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.352>.
- [39] Y. Bai, X. Qi, X. He, D. Sun, F. Kong, Y. Zheng, R. Wang, AI Duff, Stabilité de phase et faible liaison métallique dans les borures à couches ternaires CrAlB,

Cr₂AlB₂, Cr₃AlB₄ et Cr₄AlB₆, Journal de l'American Ceramic Society 102 (2019) 3715-3727. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.16206>.

[40] C. Roy, S. Mondal, P. Banerjee, S. Bhattacharyya, Synthèse atmosphérique à basse température des phases WAIB et Mn₂AlB₂ MAB par la méthode de synthèse protégée par sels fondus modifiés, Advanced Powder Technology 34 (2023) 103983. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.appt.2023.103983>.

[41] D. Zhang, P. Richardson, M. Wang, L. He, L. Shi, J. Gao, Enquête expérimentale et théorique sur l'évolution des dommages des phases MoAlB et WAIB MAB irradiées, J Alloys Compd 942 (2023) 169099. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169099>.

[42] TA ElMeligy, S. Kota, V. Natu, H. Lind, J. Palisaitis, POÅ. Persson, J. Rosen, MW Barsoum, Synthèse, caractérisation, propriétés, calculs des premiers principes et spectroscopie photoélectronique à rayons X des borures ternaires Mn₅SiB₂ et Fe₅SiB₂ en vrac, J All oys Compd 888 (2021) 161377. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161377>.

[43] D. Pu, Y. Pan, Nouvel aperçu de la stabilité structurale, de la ductilité et du point de fusion du Mo₅SiB₂ dans un environnement à haute pression, Vacuum 196 (2022) 110727. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110727>.

[44] N. Ni, H. Zhang, Y. Zhou, Structure électronique, caractéristiques de liaison et comportements mécaniques d'une nouvelle famille de phases MAB tolérantes aux dommages contenant du Si M₅SiB₂ (M = métaux de transition IVB-VIB), Journal of Advanced Ceramics 11 (2022) 1626-1640. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0636-9>.

[45] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, MW Barsoum, Sur la diversité chimique des phases MAX, Trends Chem 1 (2019) 210-223. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.016>.

[46] ZM Sun, Progrès de la recherche et du développement sur les phases MAX : une famille de composés ternaires en couches, International Materials Reviews 56 (2011) 143-166. <https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>.

[47] L. Fu, W. Xia, Phases MAX en tant que matériaux nanolaminés : composition chimique, microstructure, synthèse, propriétés et applications, Adv Eng Mater 23 (2021) 2001191. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adem.202001191>.

[48] S. Kota, M. Agne, E. Zapata-Solvas, O. Dezellus, D. Lopez, B. Gardiola, M. Radovic, MW Barsoum, Propriétés élastiques, stabilité thermique et paramètres thermodynamiques de MoAlB, Phys. Rév.B 95 (2017) 144108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.144108>.

[49] MW Barsoum, M. Radovic, Propriétés élastiques et mécaniques des phases MAX, Annu Rev Mater Res 41 (2011) 195-227. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448>.

[50] et propriétés élastiques du MT Scabarozi, T HElectrique, thermique, S. Amini, P. Finkel, OD Leaffer, JE Spanier, MW Barsoum, M. Drulis, H. Drulis, WM Tambussi, JD Hettinger, SE Lofland, Electrique, thermique et propriétés élastiques de la phase MAX Ti₂SC, J Appl Phys 104 (2008) 33502. <https://doi.org/10.1063/1.2959738>.

- [51] IM Low, WK Pang, Stabilité thermique des phases MAX, *Key Eng Mater* 617 (2014) 153-158. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.617.153>.
- [52] E. Drouelle, V. Brunet, J. Cormier, P. Villechaise, P. Sallot, F. Naimi, F. Bernard, S. Dubois, Résistance à l'oxydation des phases Ti₃AlC₂ et Ti₃Al_{0.8}Sn_{0.2}C₂ MAX : Une comparaison, *Journal of l'American Ceramic Society* 103 (2020) 1270-1280. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.16780>.
- [53] E. Drouelle, V. Gauthier-Brunet, J. Cormier, P. Villechaise, P. Sallot, F. Naimi, F. Bernard, S. Dubois, Relation microstructure-résistance à l'oxydation en phase Ti₃AlC₂ MAX, *J Alloys Compd* 826 (2020) 154062. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154062>.
- [54] C. Guo, E. Wang, S. Wang, X. Hou, Z. He, T. Liang, K.-C. Chou, Mécanisme d'oxydation des phases MAX (poudres Ti₃AlC₂) avec et sans dopage Sn, *Corros Sci* 180 (2021) 109197. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109197>.
- [55] D. Horlait, S. Grasso, N. Al Nasiri, PA Burr, WE Lee, Tests de synthèse et d'oxydation des composites de phase MAX dans le système quaternaire Cr – Ti – Al – C, *Journal of the American Ceramic Society* 99 (2016) 682 –690. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.13962>.
- [56] B. Guedouar, Y. Hadji, A. Benamor, N. Chiker, A. Haddad, A. Tricoteaux, J.-P. Erauw, V. Dupont, F. Hadj-Larbi, MA Soualili, M. Hadji, Comportement à l'oxydation du Ti₃SiC₂- dopé à l'Al Ti₅Si₃ à 20 % en poids , *Ceram Int* 47 (2021) 33622-33631. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.272>.
- [57] S. Gupta, MW Barsoum, Sur la tribologie des phases MAX et de leurs composites lors du glissement sec : Une revue, *Wear* 271 (2011) 1878-1894. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.043>.
- [58] S. Gupta, D. Filimonov, T. Palanisamy, MW Barsoum, Comportement tribologique de certaines phases MAX contre Al₂O₃ à températures élevées, *Wear* 265 (2008) 560-565. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.11.018>.
- [59] VD Jovic, BM Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy, MW Barsoum, Comportement à la corrosion de certaines phases MAX dans NaOH, HCl et H₂SO₄, *Corros Sci* 48 (2006) 4274-4282. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.005>.
- [60] R. Pei, SA McDonald, L. Shen, S. van der Zwaag, WG Sloof, PJ Withers, PM Mummery, Comportement de guérison des fissures de la phase Cr₂AlC MAX étudié par tomographie à rayons X, *J Eur Ceram Soc* 37 (2017) 441– 450. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.018>.
- [61] S. Li, L. Xiao, G. Song, X. Wu, WG Sloof, S. Van Der Zwaag, Comportement d'oxydation et de cicatrisation des fissures d'une céramique Cr₂AlC à grains fins, *Journal of the American Ceramic Society* 96 (2013) 892. –899. <https://doi.org/10.1111/jace.12170>.
- [62] X. Lu, S. Li, W. Zhang, B. Yao, W. Yu, Y. Zhou, Comportement de guérison des fissures d'une phase MAB : MoAlB, *J Eur Ceram Soc* 39 (2019) 4023-4028. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.059>.

- [63] G. Bei, B.-J. Pedimonte, T. Fey, P. Greil, Comportement d'oxydation de la solution solide $Ti_2Al(1-x)SnxC$ de la phase MAX, *Journal of the American Ceramic Society* 96 (2013) 1359-1362. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.12358>.
- [64] A.-SM Farle, J. Stikkelman, S. van der Zwaag, WG Sloof, Comportement d'oxydation et d'auto-guérison du Ta_2AlC fritté par plasma d'étincelles, *J Eur Ceram Soc* 37 (2017) 1969-1974. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.004>.
- [65] DJ Tallman, EN Hoffman, EN Caspi, BL Garcia-Diaz, G. Kohse, RL Sindelar, MW Barsoum, Effet de l'irradiation neutronique sur certaines phases MAX, *Acta Mater* 85 (2015) 132-143. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.10.068>.
- [66] B. Shalini Reghunath, D. Davis, KR Sunaja Devi, Synthèse et caractérisation de la phase Cr_2AlC MAX pour les applications photocatalytiques, *Chemosphere* 283 (2021) 131281. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131281>.
- [67] MW Barsoum, M. Radovic, Propriétés élastiques et mécaniques des phases MAX, *Annu Rev Mater Res* 41 (2011) 195-227. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448>.
- [68] B. et al Manoun, Compression de Zr_2InC à 52GPa, *Applied Physics Letters* 85.9 (2004) : 15141516. (nd).
- [69] MW et coll. Barsoum, Déformation compressive entièrement réversible, basée sur la luxation, de Ti_3SiC_2 jusqu'à 1 GPa, *Nature Materials* 2.2 (2003) : 107-111 (nd).
- [70] M. Radovic, MW Barsoum, T. El-Raghy, SM Wiederhorn, WE Luecke, Effet de la température, de la vitesse de déformation et de la taille des grains sur la réponse mécanique du Ti_3SiC_2 en tension, *Acta Mater* 50 (2002) 1297-1306. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00424-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00424-4).
- [71] AG Zhou, MW Barsoum, S. Basu, SR Kalidindi, T. El-Raghy, Bandes pliées naissantes et régulières dans du Ti_2AlC entièrement dense et poreux à 10 % en volume, *Acta Mater* 54 (2006) 1631-1639. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.035>.
- [72] M. et MWBarsoum. Radovic, Phases MAX : combler le fossé entre les métaux et la céramique., *American Ceramics Society Bulletin* 92.3 (2013) : 20-27. (sd).
- [73] X. et G.Bei. Chen, Mécanismes de durcissement dans les céramiques à phase nanocouche MAX – Une revue., *Materials* 10.4 (2017) : 366. (nd).
- [74] P. Duval, MF Ashby, I. Anderman, Processus de contrôle de vitesse dans le fluage de la glace polycristalline, *J Phys Chem* 87 (1983) 4066-4074. <https://doi.org/10.1021/j100244a014>.
- [75] MW, LF et TE-Raghy. Barsoum, Dislocations, bandes pliées et plasticité à température ambiante de Ti_3SiC_2 ., *Metallurgical and Materials Transactions A* 30 (1999) : 1727-1738. (sd).
- [76] W. Hu, Z. Huang, Y. Wang, X. Li, H. Zhai, Y. Zhou, L. Chen, Phases MAX ternaires en couches et leur composite à matrice métallique renforcée dérivé de

particules MX : Une revue, J Alloys Compd 856 (2021) 157313. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157313>.

[77] MA Hadi, SH Naqib, S.-RG Christopoulos, A. Chroneos, AKMA Islam, Comportement mécanique, nature de liaison et processus de défauts de Mo₂ScAlC₂ : Une nouvelle phase MAX ordonnée, J Alloys Compd 724 (2017) 1167-1175. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.110>.

[78] Y. Deng, W. Li, X. Zhang, C. Zhang, Prédiction théorique sur la résistance dépendant de la température pour les phases MAX, Journal of the American Ceramic Society 104 (2021) 5898-5907. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.17977>.

[79] H. Högberg, P. Eklund, J. Emmerlich, J. Birch, L. Hultman, Films minces épitaxiaux Ti₂GeC, Ti₃GeC₂ et Ti₄GeC₃ en phase MAX développés par pulvérisation magnétron, J Mater Res 20 (2005) 779-782. <https://doi.org/DOI:10.1557/JMR.2005.0105>.

[80] DJ Fisher, Propriétés mécaniques des phases MAX., Materials Research Forum LLC, 2021. (sd).

[81] S. Gupta, MW Barsoum, Sur la tribologie des phases MAX et de leurs composites lors du glissement sec : Une revue, Wear 271 (2011) 1878-1894. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.043>.

[82] ZM Sun, Progrès de la recherche et du développement sur les phases MAX : une famille de composés ternaires en couches, International Materials Reviews 56 (2011) 143-166. <https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>.

[83] Y. Bai, F. Kong, X. He, N. Li, X. Qi, Y. Zheng, C. Zhu, R. Wang, AI Duff, Comportement au choc thermique du Ti₂AlC de 200°C à 1400°C, Journal de l'American Ceramic Society 100 (2017) 4190-4198. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.14965>.

[84] M. et MW Barsoum. Radovic, Phases MAX : combler le fossé entre les métaux et la céramique., American Ceramics Society Bulletin 92.3 (2013) : 20-27. (sd).

[85] D. Yu, Y. Tan, Comportements d'oxydation des phases MAX de composition complexe dans l'air, Ceram Int 47 (2021) 30188-30193. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.198>.

[86] E. Drouelle, V. Brunet, J. Cormier, P. Villechaise, P. Sallot, F. Naimi, F. Bernard, S. Dubois, Résistance à l'oxydation des phases Ti₃AlC₂ et Ti₃Al_{0.8}Sn_{0.2}C₂ MAX : Une comparaison, Journal of l'American Ceramic Society 103 (2020) 1270-1280. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.16780>.

[87] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, MW Barsoum, Sur la diversité chimique des phases MAX, Trends Chem 1 (2019) 210-223. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.016>.

[88] MDLM-LRSDSMFUW et CSB Christin M. Hamm, Propriétés de transport structurales, magnétiques et électriques des phases MAX V₂AlC et (V/Mn)₂AlC préparées de manière non conventionnelle, (nd).

[89] A. Mockute, J. Lu, EJ Moon, M. Yan, B. Anasori, SJ May, MW Barsoum, J. Rosen, Solubilité solide et magnétisme lors de l'incorporation de Mn dans les carbures

ternaires en vrac Cr₂AlC et Cr₂GaC, Mater Res Lett 3 (2015) 16-22. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.944676>.

[90] Y. Zhou, F. Meng, J. Zhang, Nouveaux composés de phase MAX dans le système V – Cr – Al – C, Journal of the American Ceramic Society 91 (2008) 1357-1360. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02279.x>.

[91] T. Cabioc'h, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen, Enquête structurale sur la sous-stœchiométrie et les effets de solution solide dans les composés Ti₂Al(C_xN_{1-x})_y, J Eur Ceram Soc 32 (2012) 1803– 1811. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.011>.

[92] T. Lapauw, B. Tunca, D. Potashnikov, A. Pesach, O. Ozeri, J. Vleugels, K. Lambrinou, La solution double solide (Zr, Nb)₂(Al, Sn)C phase MAX : une stabilité stérique approche, Sci Rep 8 (2018) 12801. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31271-2>.

[93] T. Lapauw, D. Tytko, K. Vanmeensel, S. Huang, P.-P. Choi, D. Raabe, EN Caspi, O. Ozeri, M. to Baben, JM Schneider, K. Lambrinou, J. Vleugels, (Nbx, Zr_{1-x}) Solutions solides en phase 4AlC₃ MAX : traitement, propriétés mécaniques et densité fonctionnelle Calculs théoriques, Inorg Chem 55 (2016) 5445-5452. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00484>.

[94]

[95]

[96]

[97]

[98]

[99]

[100]

[101]

[102] R

[103] X

[104] Q

[105] Y

[106] N

[107] Y

[108] Z

[109] Z

[110] M

[111] S

[112] M

[113] P
[114] S
[115] M
[116] G
[117] S
[118] S
[119] S
[120] S
[121] S
[122] S
[123] S
[124] M
[125] M
[126] S
[127] I
[128] C
[129] M
[130] T
[131] F
[132] J
[133] J
[134] Y
[135] Y
[136] J
[137] J
[138] B
[139] X
[140] Y
[141] C
[142] A
[143] R
[144] Z
[145] S

- [146] M. Naguib, J. Come, B. Dyatkin, V. Presser, P.-L. Taberna, P. Simon, MW Barsoum, Y. Gogotsi, MXene : une anode prometteuse en carbure de métal de transition pour les batteries lithium-ion, *Electrochem Commun* 16 (2012) 61-64. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.01.002>.
- [147] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficacité des calculs d'énergie totale ab-initio pour les métaux et les semi-conducteurs à l'aide d'un ensemble de base d'ondes planes, *Comput. Maître. Sci.* 6 (1996) 15.
- [148] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Où finissent les batteries et où commencent les supercondensateurs ?, *Science* (1979) 343 (2014) 1210 LP – 1211. <https://doi.org/10.1126/science.1249625>.
- [149] TEH WEN SHUN, ADSORPTION-PHOTOCATALYSE DU VERT MALACHITE UTILISANT DÉRIVÉ DE DIOXYDE DE TITANE ET DE CHARBON ACTIF DÉRIVÉ DE BOTTES DE FRUITS VIDES, sd
- [150] O. Salim, KA Mahmoud, KK Pant, RK Joshi, Introduction aux MXenes : synthèse et caractéristiques, *Mater Today Chem* 14 (2019) 100191. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.08.010>.
- [151] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, C.-Y. Chung, NS Venkataramanan, M. Estili, Y. Sakka, Y. Kawazoe, Nouvelles propriétés électroniques et magnétiques des carbures et nitrures de métaux de transition bidimensionnels, *Adv Funct Mater* 23 (2013) 2185-2192. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201202502>.
- [152] M. Ashton, K. Mathew, RG Hennig, SB Sinnott, Composition de surface prévue et stabilité thermodynamique des MXènes en solution, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 3550-3556. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11887>.
- [153] POÅ. Persson, MXene Surface Chemistry, dans : B. Anasori, Y. Gogotsi (Eds.), *Carbures et nitrures métalliques 2D (MXenes) : Structure, propriétés et applications*, Springer International Publishing, Cham, 2019 : pp. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19026-2_8.
- [154] M. Naguib, O. Ma shtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, MW Barsoum, Carbures de métaux de transition bidimensionnels, *ACS Nano* 6 (2012) 1322-1331. <https://doi.org/10.1021/nn204153h>.
- [155] M. Naguib, J. Halim, J. Lu, KM Cook, L. Hultman, Y. Gogotsi, MW Barsoum, Nouveaux carbures bidimensionnels de niobium et de vanadium comme matériaux prometteurs pour les batteries Li-Ion, *J Am Chem Soc* 135 (2013) 15966 –15969. <https://doi.org/10.1021/ja405735d>.
- [156] B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi, J. Lu, BC Hosler, L. Hultman, PRC Kent, Y. Gogotsi, MW Barsoum, carbures de métaux de transition bidimensionnels, ordonnés et doubles (MXènes), *ACS Nano* 9 (2015) 9507-9516. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b03591>.
- [157] M. Hu, T. Hu, R. Cheng, J. Yang, C. Cui, C. Zhang, X. Wang, Tissu de carbone dérivé de soie enduit de MXène vers une électrode flexible pour application de supercondensateur, *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018) 161-166. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.030>.

- [158] MA Hope, AC Forse, KJ Griffith, MR Lukatskaya, M. Ghidiu, CP Grey, NMR révèle la fonctionnalisation de surface de Ti₃C₂, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 5099-5102. <https://doi.org/10.1039/C6CP00330C>.
- [159] M. Ghidiu, MR Lukatskaya, M. Zhao, Y. Gogotsi, MW Barsoum, « argile » conductrice bidimensionnelle en carbure de titane à haute capacité volumétrique, *Nature* 516 (2014) 78-81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>.
- [160] X. Wang, C. Garnero, G. Rochard, D. Magne, S. Morisset, S. Hurand, P. Chartier, J. Rousseau, T. Cabioch, C. Coutanceau, V. Mauchamp, S. Célrier, Un nouvel environnement de gravure (FeF₃/HCl) pour la synthèse de carbures de titane bidimensionnels MXènes : une voie vers une réactivité sélective vs. eau, *J Mater Chem Un Mater* 5 (2017) 22012-22023. <https://doi.org/10.1039/C7TA01082F>.
- [161] AS Yang, P. Zhang, F. Wang, A. Gaetano, MR Lohe, PWM Blom, *Angewandte Chemie*, (nd). <https://doi.org/10.1002/ange.201809662>.
- [162] AT Li, L. Yao, Q. Liu, J. Gu, R. Luo, J. Li, X. Yan, W. Wang, P. Liu, B. Chen, W. Zhang, W. Abbas, R. Naz, D. Zhang, *Chemie*, (nd). <https://doi.org/10.1002/anie.201800887>.
- [163] G. Li, L. Tan, Y. zhang, B. Wu, L. Li, Nanofeuilles de MXène monocouches hautement efficaces et délaminées de grande taille latérale, *Langmuir* 33 (2017) 9000–9006. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01339>.
- [164] B. Soundiraraju, R. Raghavan, BK George, Nanofeuilles de carbure de chrome préparées par gravure sélective d'aluminium à partir de Cr₂AlC pour la détection d'hydrazine, *ACS Appl Nano Mater* 3 (2020) 11007-11016. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02230>.
- [165] X. Zou, H. Liu, H. Xu, X. Wu, X. Han, J. Kang, KM Reddy, Une approche simple de la synthèse du Cr₂C_{Tx} MXene pour une réaction efficace de dégagement d'hydrogène, *Mater Today Energy* 20 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100668>.
- [166] J. Halim, MR Lukatskaya, KM Cook, J. Lu, CR Smith, L.-Å. Näslund, SJ May, L. Hultman, Y. Gogotsi, P. Eklund, MW Barsoum, Films minces épitaxiaux de carbure de titane bidimensionnel conducteur transparent, *Chimie des matériaux* 26 (2014) 2374-2381. <https://doi.org/10.1021/cm500641a>.
- [167] M. Lukatskaya, S. Kota, Z. Lin, M.-Q. Zhao, N. Shpigel, MD Levi, J. Halim, P.-L. Taberna, MW Barsoum, P. Simon, Y. Gogotsi, Stockage d'énergie pseudocapacitif à très haut débit dans des carbures de métaux de transition bidimensionnels, *Nat Energy* 2 (2017) 17105. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.105>.
- [168] FZXSH Yangfan Shao, MXènes N-fonctionnalisés : mobilité ultra élevée des porteurs et propriétés multifonctionnelles, *Chem. Soc. Rev.*, 2021,50, 12338-12376 (sd).
- [169] KLQLQHJHXW et S. Du Xian-Hu Zha, Rôle de l'effet de surface sur les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des carbures MXènes, (nd).
- [170] JZCS et ZS Zhonglu Guo, Étain bidimensionnel flexible + 1C_n (n = 1, 2 et 3) et leurs MXènes fonctionnalisés prédits par les théories fonctionnelles de densité, (nd).

- [171] A.Ö.NKPFA et CS Uğur Yorulmaz, Propriétés vibratoires et mécaniques des structures MXene monocouche : une enquête sur les premiers principes, 2016 *Nanotechnology* 27 335702 (nd).
- [172] VNM et YG Vadym N Borysiuk, Étude dynamique moléculaire des propriétés mécaniques des carbures de titane bidimensionnels $Ti_{n+1}C_n$ (MXenes), *Nanotechnology* 26 265705 (nd).
- [173] Y. Wang, Y. Xu, M. Hu, H. Ling, X. Zhu, MXenes : focus sur les propriétés optiques et électroniques et les applications correspondantes, 9 (2020) 1601-1620. <https://doi.org/doi:10.1515/nanoph-20190556>.
- [174] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, C.-Y. Chung, NS Venkataramanan, M. Estili, Y. Sakka, Y. Kawazoe, Nouvelles propriétés électroniques et magnétiques des carbures et nitrures de métaux de transition bidimensionnels, *Adv Funct Mater* 23 (2013) 2185-2192. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201202502>.
- [175] L. Hong, RF Klie, S. Ögüt, Étude des premiers principes des propriétés dépendantes de la taille et des bords des nanoribbons MXène, *Phys Rev B* 93 (2016) 115412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115412>.
- [176] R. Momeni Feili, M. Dadsetani, R. Nejatipour, A. Ebrahimian, Structures de perte d'énergie électronique des monocouches de scandium et de hafnium MXène terminées à partir des calculs des premiers principes, *J Electron Mater* 49 (2020) 2502-2520. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-07946-w>.
- [177] M. Khazaei, A. Ranjbar, M. Arai, T. Sasaki, S. Yunoki, Propriétés électroniques et applications des MXenes : une revue théorique, *J Mater Chem C Mater* 5 (2017) 2488-2503. <https://doi.org/10.1039/C7TC00140A>.
- [178] Y. Lee, Y. Hwang, SB Cho, Y.-C. Chung, Réalisation d'une bande interdite directe dans le carbure de scandium monocouche fonctionnalisé par l'oxygène en appliquant un champ électrique, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 26273-26278. <https://doi.org/10.1039/C4CP03811H>.
- [179] Y. Lee, SB Cho, Y.-C. Chung, Transition réglable indirecte à directe de la bande interdite de la monocouche Sc_2CO_2 par l'effet de contrainte, *ACS Appl Mater Interfaces* 6 (2014) 14724-14728. <https://doi.org/10.1021/am504233d>.
- [180] X. Yu, J. Cheng, Z. Liu, Q. Li, W. Li, X. Yang, B. Xiao, La modulation de bande interdite du Ti_2CO_2 monocouche par déformation, *RSC Adv* 5 (2015) 30438-30444. <https://doi.org/10.1039/C5RA01586C>.
- [181] AN Gandi, HN Alshareef, U. Schwingenschlögl, Performance thermoélectrique des MXenes M_2CO_2 ($M = Ti, Zr$ ou Hf), *Chimie des matériaux* 28 (2016) 1647-1652. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04257>.
- [182] MR Lukatskaya, O. Mashtalir, CE Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, PL Taberna, M. Naguib, P. Simon, MW Barsoum, Y. Gogotsi, Intercalation de cations et capacité volumétrique élevée du carbure de titane bidimensionnel, *Science* (1979) 341 (2013) 1502-1505. <https://doi.org/10.1126/science.1241488>.
- [183] YG Babak Anasori, Carbures et nitrures métalliques 2D (MXènes), sd
- [184] /

[185] .
[186] .
[187] .
[188] .
[189] .
[190] .
[191] .
[192] .
[193] .
[194] .
[195] .
[196] .
[197] .
[198] .
[199] .
[200] .
[201] .
[202] .
[203] .
[204] ..
[205] .
[206] .
[207] .
[208] .
[209] .
[210] .
[211] .
[212] .
[213] .
[214] .
[215] .
[216] .
[217] .
[218] .

- [219] B. Anasori, MR Lukatskaya, Y. Gogotsi, Carbures et nitrures métalliques 2D (MXènes) pour le stockage d'énergie, *Nat Rev Mater* 2 (2017) 16098. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>.
- [220] JW Choi, D. Aurbach, Promesse et réalité des batteries post-lithium-ion à hautes densités énergétiques, *Nat Rev Mater* 1 (2016) 16013. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>.
- [221] T. Liu, Y. Zhang, Z. Jiang, X. Zeng, J. Ji, Z. Li, X. Gao, M. Sun, Z. Lin, M. Ling, J. Zheng, C. Liang, Exploration de la concurrence caractéristiques des batteries stationnaires sodium-ion pour le stockage électrochimique de l'énergie, *Energy Environ Sci* 12 (2019) 1512-1533. <https://doi.org/10.1039/C8EE03727B>.
- [222] L. Ma, X. Gao, W. Zhang, H. Yuan, Y. Hu, G. Zhu, R. Chen, T. Chen, Z. Tie, J. Liu, T. Wu, Z. Jin, taux ultra-élevé capacité et stabilité de cycle ultra-longue des batteries sodium-ion rendues possibles par des nanofeuilles de titane noir froissées avec de nombreuses lacunes en oxygène, *Nano Energy* 53 (2018) 91-96. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.043>.
- [223] O. Mashtalir, MR Lukatskaya, M.-Q. Zhao, MW Barsoum, Y. Gogotsi, Délamination assistée par amine du Nb₂C MXene pour les dispositifs de stockage d'énergie Li-Ion, *Advanced Materials* 27 (2015) 3501-3506. <https://doi.org/10.1002/adma.201500604>.
- [224] MR Lukatskaya, O. Mashtalir, CE Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, PL Taberna, M. Naguib, P. Simon, MW Barsoum, Y. Gogotsi, Intercalation de cations et capacité volumétrique élevée du carbure de titane bidimensionnel, *Science* (1979) 341 (2013) 1502 LP – 1505. <https://doi.org/10.1126/science.1241488>.
- [225] Y. Wang, H. Dou, J. Wang, B. Ding, Y. Xu, Z. Chang, X. Hao, Composite poreux tridimensionnel de MXène/double hydroxyde en couches pour supercondensateurs haute performance, *J Power Sources* 327 (2016) 221-228. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.062>.
- [226] S. Xu, G. Wei, J. Li, Y. Ji, N. Klyui, V. Izotov, W. Han, Film d'électrode Ti₃C₂T_x MXene sans liant pour supercondensateur produit par méthode de dépôt électrophorétique, *Chemical Engineering Journal* 317 (2017) 1026-1036. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.144>.
- [227] L. Li, N. Zhang, M. Zhang, L. Wu, X. Zhang, Z. Zhang, Carbure de titane 2D décoré de nanoparticules (MXène) avec des performances électrochimiques supérieures pour les supercondensateurs, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 7442-7450. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00047>.
- [228] DDL Chung, Efficacité du blindage contre les interférences électromagnétiques des matériaux carbonés, *Carbon NY* 39 (2001) 279-285. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00184-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00184-6).
- [229] SH Lee, S. Yu, F. Shahzad, JP Hong, WN Kim, C. Park, SM Hong, CM Koo, Ellipsoïdes oblates de Cu hautement anisotropes incorporés dans des composites polymères offrant d'excellentes performances pour le blindage contre les interférences électromagnétiques à large bande, *Compos Sci Technol* 144 (2017) 57-62. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.03.016>.

- [230] M. Naguib, VN Mochalin, MW Barsoum, Y. Gogotsi, article du 25^e anniversaire : MXènes : une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels, *Advanced Materials* 26 (2014) 992–1005. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>.
- [231] F. Shahzad, M. Alhabeab, CB Hatter, B. Anasori, S. Man Hong, CM Koo, Y. Gogotsi, Blindage contre les interférences électromagnétiques avec des carbures de métaux de transition 2D (MXènes), *Science* (1979) 353 (2016) 1137 LP – 1140. <https://doi.org/10.1126/science.aag2421>.
- [232] J. Liu, H.-B. Zhang, R. Sun, Y. Liu, Z. Liu, A. Zhou, Z.-Z. Yu, Mousses MXène hydrophobes, flexibles et légères pour un blindage contre les interférences électromagnétiques haute performance, *Advanced Materials* 29 (2017) 1702367. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201702367>.