



**HAL**  
open science

# Fluoration pour la synthèse de matériaux à base de carbone pour le stockage de l'énergie

Nicolas Batisse

► **To cite this version:**

Nicolas Batisse. Fluoration pour la synthèse de matériaux à base de carbone pour le stockage de l'énergie. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT : 2011CLF22186 . tel-00822122

**HAL Id: tel-00822122**

**<https://theses.hal.science/tel-00822122v1>**

Submitted on 14 May 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D. U. 2186

# UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 696

## THESE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

Par

**Nicolas BATISSE**

### **Fluoration pour la synthèse de matériaux à base de carbone pour le stockage de l'énergie**

Soutenue publiquement le 6 décembre 2011, devant la commission d'examen :

M. François BEGUIN	Rapporteur, Professeur, Université d'Orléans
M. Alain DEMOURGUES	Rapporteur, Directeur de recherche, CNRS, ICMCB
M. Frédéric GUITTARD	Président du Jury, Professeur, Université de Nice Sophia Antipolis
Mme Katia GUERIN	Directrice de Thèse, Maître de conférences, Université Blaise Pascal
M. André HAMWI	Co-Directeur de Thèse, Professeur, Université Blaise Pascal
M. Eric TOMASELLA	Examineur, Maître de conférences, Université Blaise Pascal
M. Patrick WILLMANN	Examineur, Membre invité, CNES



## Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (UMR 6002), dirigé par le directeur de recherche Rachid MAHIOU, qui fait maintenant partie de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (UMR 6296), dirigé par la directrice de recherche Anne-Marie DELORT. Je les remercie pour leur accueil.

Je tiens en premier lieu à remercier Katia GUERIN ARAUJO DA SILVA, maître de conférences, pour avoir encadré ces travaux. Ses conseils, ses aides et sa disponibilité ont très largement contribué à ce que ce travail soit mené dans les conditions les plus favorables possibles durant ces trois années.

Je tiens également à remercier les professeurs André HAMWI et Marc DUBOIS pour leurs conseils avisés qui m'ont été d'une aide précieuse tout au long de ma présence à leur côtés.

Je remercie également le professeur François BEGUIN ainsi que le directeur de recherche Alain DEMOURGUES pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs, de manière attentive et précise.

Je remercie aussi le professeur Frédéric GUITTARD, ainsi que le maître de conférences Eric TOMASELLA et M. Patrick WILLMANN pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi à Philippe THOMAS pour les tests tribologiques.

Je ne pourrais conclure sans remercier toutes les personnes qui ont contribué de manières diverses à ce travail en tant que collègues, amis, ou famille. Je vous remercie sincèrement de votre soutien indéfectible.



## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>5</b>
<b>Etude bibliographique .....</b>	<b>11</b>
1. Les carbones poreux.....	15
1.1. Les différentes variétés allotropiques du carbone .....	15
1.1.1. Le diamant.....	16
1.1.2. Le graphite .....	16
1.1.3. Les nanotubes.....	17
1.1.4. Les fullerènes .....	18
1.1.5. Les phases solides désordonnées.....	19
1.2. Les carbones poreux : méthodes d'obtention.....	20
1.2.1. Synthèse par procédé de carbonisation.....	20
1.2.1.1. Carbonisation en phase gaz .....	21
1.2.1.1.1. Noirs de carbone.....	21
1.2.1.1.2. Carbones pyrolytiques .....	22
1.2.1.1.3. Nanofibres de carbone, nanotubes et fullerènes.....	22
1.2.1.2. Carbonisation en phase solide.....	22
1.2.1.2.1. Activation physique .....	23
1.2.1.2.2. Activation chimique.....	24
1.2.2. Aérogels de carbone .....	25
1.2.3. Carbones dérivés de poly(tétrafluoroéthylène) PTFE.....	25
1.2.4. Répliques de carbone par carbonisation.....	26
1.3. Détermination de la porosité des carbones poreux.....	27
1.3.1. Les différentes techniques de caractérisation de la porosité.....	28
1.3.2. Adsorption de gaz.....	29
1.3.2.1. Généralités sur la physisorption.....	29
1.3.2.2. Modèles utilisés pour la détermination de la distribution poreuse .....	31
2. Les carbones dérivés de carbures.....	33
2.1. Une nouvelle méthode d'obtention de carbone.....	33
2.1.1. Décomposition hydrothermale de carbures.....	34
2.1.2. Décomposition thermique de carbures.....	35
2.1.3. Chloration de carbures.....	37
2.1.3.1. Etudes thermodynamiques et cinétiques de la chloration des carbures	38
2.1.3.2. Porosité modulable des CDC .....	41
2.1.3.3. Microstructure.....	43
2.1.3.4. Post-traitement d'hydrogénation.....	45
2.2. Principales applications des CDC .....	45
2.2.1. Matériau d'électrode de supercondensateurs .....	45
2.2.2. Stockage de gaz (hydrogène, méthane).....	47
2.2.3. Propriétés tribologiques des CDC .....	48

2.3. Vers une nouvelle méthode de formation des CDC : la fluoration.....	48
2.3.1. Réactivité du fluor vis-à-vis du carbone .....	49
2.3.2. Méthodes de fluoration et versatilité de la liaison C-F .....	51
<b>Fluoration du carbure de titane .....</b>	<b>57</b>
1. Préalable à la fluoration du carbure de titane .....	61
1.1. Simulation thermodynamique du système $TiC/nF_2$ .....	61
1.2. Caractéristiques physico-chimiques des réactifs et produits de réaction.....	65
1.2.1. Le carbure de titane $TiC$ .....	65
1.2.2. Le fluor .....	67
1.2.3. Le trifluorure de titane $TiF_3$ .....	67
1.2.4. Le tétrafluorure de titane $TiF_4$ .....	68
1.3. Stratégie de quantification du matériau préparé.....	69
1.3.1. Méthodes de caractérisation du carbone .....	69
1.3.2. Analyse par diffraction des rayons X quantitative.....	70
2. Fluoration dynamique de $TiC$ .....	73
2.1. Mise en œuvre expérimentale.....	74
2.2. Analyses physicochimiques des produits formés .....	77
2.2.1. DRX quantitative .....	77
2.2.2. Résonance magnétique nucléaire.....	82
2.2.3. Spectroscopie Raman .....	84
2.2.4. Morphologie .....	88
2.2.5. Porosimétrie par adsorption d'azote à 77K.....	90
3. Conclusion de la fluoration du carbure de titane.....	94
4. Propriétés des produits issus de la fluoration de $TiC$ en tant que matériaux d'électrodes de supercondensateurs .....	97
4.1. Introduction aux supercondensateurs.....	97
4.2. Méthodologie de caractérisation électrochimique des CDC .....	102
4.3. Mise en place de l'étude électrochimique et comparaison à des carbones de référence .....	104
4.4. Tests électrochimiques des carbones obtenus par fluoration de $TiC$ .....	108
4.5. Amélioration du comportement électrochimique des CDC obtenus par fluoration de $TiC$ .....	111
4.5.1. Effet de la formation conjointe du carbone et du fluorure de titane.....	112
4.5.2. Méthode d'élimination du fluorure de titane.....	113
4.6. Conclusion de l'utilisation des CDC obtenus par fluoration de $TiC$ en tant que matériaux d'électrode de supercondensateurs.....	115
<b>Halogénéation du carbure de silicium.....</b>	<b>119</b>
1. Introduction à la fluoration du carbure de silicium.....	123
1.1. Simulation thermodynamique du système $SiC-F_2$ .....	123
1.2. Le carbure de silicium $SiC$ .....	124
1.3. Le tétrafluorure de silicium $SiF_4$ .....	126

2. Halogénéation du carbure de silicium de morphologie granulaire : de la chloration à la fluoration.....	127
2.1. Chloration de SiC polytype 6H.....	127
2.1.1. Introduction .....	127
2.1.1.1. Synthèse de SiC-CDC par chloration .....	127
2.1.1.2. Caractérisations de SiC-CDC par chloration .....	129
2.2. Difficultés de synthèse de carbone par fluoration de SiC pulvérulent.....	132
2.3. Nouveau procédé de fluoration dynamique piloté .....	133
2.3.1. Conception et description du nouveau dispositif de fluoration .....	133
2.3.2. Programmation sous Labview 2009 du dispositif.....	135
2.4. Fluoration du carbure de silicium de morphologie couches minces.....	139
2.4.1. Présentation de l'étude.....	139
2.4.1.1. Couches minces de carbure de silicium servant de précurseur à la fluoration.....	139
2.4.1.2. Choix des méthodes de fluoration utilisées .....	140
2.4.1.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.....	142
2.4.2. Premiers essais de fluoration de couches minces de silicium .....	144
2.4.2.1. Conditions opératoires et analyse chimique des matériaux obtenus ...	144
2.4.2.2. Identification de la nature de la liaison C-F .....	146
2.4.2.3. Morphologie des couches de SiC après fluoration .....	147
2.4.2.4. Structure de la nouvelle phase carbonée formée.....	148
2.4.3. Tests tribologiques des couches minces de carbures de silicium avant et après fluoration .....	151
2.4.3.1. Tests tribologiques des couches minces de carbures de silicium avant fluoration.....	153
2.4.3.2. Tests tribologiques des couches minces de carbures de silicium après fluoration.....	156
2.4.3.3. Analyse des couches minces après frottement .....	159
2.4.4. Propriétés de mouillabilité des couches minces de carbures de silicium avant et après fluoration .....	160
2.4.4.1. Généralités sur le mouillage.....	160
2.4.4.1.1. Définition du mouillage.....	160
2.4.4.1.2. Appareillage et méthodes de mesures d'angles de contact.....	162
2.4.4.2. Influence de la méthode de fluoration sur la mouillabilité de la couche .....	163
2.4.4.2.1. Conditions d'expérience de la 2 <sup>ème</sup> campagne de fluoration par décomposition thermique de XeF <sub>2</sub> des couches minces de carbure de silicium. ....	164
2.4.4.2.2. Mouillabilité des couches minces fluorées par XeF <sub>2</sub> .....	166
2.4.4.2.3. Conditions d'expérience de la 2 <sup>ème</sup> campagne de fluoration par fluoration directe sous F <sub>2</sub> des couches minces de carbure de silicium.....	169
2.4.4.2.4. Mouillabilité des couches minces fluorées par F <sub>2</sub> gazeux.....	171
3. Conclusion sur la fluoration du carbure de silicium.....	173



---

<b>Discussion autour de la réactivité des carbures de titane, silicium et niobium avec le fluor gazeux .....</b>	<b>175</b>
1. Mise en évidence des différences de réactivité.....	180
1.1. Mise en œuvre expérimentale.....	180
1.2. Comparaison générale en fluorations statiques des carbures de titane, silicium et niobium.....	181
2. Mécanisme de fluoration du carbure de silicium .....	183
3. Réactivité du carbure de titane TiC sous fluor gazeux.....	186
3.1. Effet de la granulométrie sur la fluoration statique de TiC.....	189
3.2. Détermination de la température minimale de réaction de particules de TiC micrométriques sous 1 atm de fluor gazeux.....	190
4. Réactivité du carbure de niobium NbC sous fluor gazeux.....	192
4.1. Fluoration statique de NbC à température ambiante .....	192
4.2. Fluoration statique de NbC à 100°C .....	193
5. Perspectives de la réactivité des carbures avec le fluor .....	194
<b>Conclusion.....</b>	<b>197</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>203</b>
1. Isothermes d'adsorption de SiC-CDC obtenus par chloration de SiC 6H.....	203
2. Nouveau pilote de fluoration .....	204
3. Composition des traces après tests tribologiques par EDX.....	205
4. Spectroscopie de Retrodiffusion Rutherford .....	205
5. Simulation thermodynamique de la fluoration du carbure de niobium .....	207
<b>Références.....</b>	<b>209</b>

## Introduction

Le carbone est un des éléments naturels qui se trouve à l'origine de toutes les formes de vie, aussi bien chez l'homme que dans le monde animal et végétal. Ses propriétés chimiques uniques lui ont valu d'être l'objet de nombreuses recherches et ce, depuis la nuit des temps. Il rentre dans la composition d'un nombre considérable de composés ou de matériaux à la fois à l'état d'élément atomique ou en association avec d'autres éléments chimiques de la classification périodique, dont près d'un million de molécules organiques par exemple.

Qu'il soit objet de fascination sous sa forme diamant en bijouterie ou plus simplement employé dans les crayons sous sa forme graphite, le carbone intervient dans un grand nombre d'applications variées allant du domaine de l'énergie à la purification de l'air ou encore dans les pneumatiques.

Ce manuscrit de thèse propose de s'intéresser aux récentes avancées en termes d'obtention de nouvelles formes structurales et texturales de carbone. Depuis ces 20 dernières années, deux catégories de carbone ont fait l'objet de nombreuses recherches : les nanocarbones et les carbones poreux.

Les nanocarbones sont des phases moléculaires du diagramme d'état du carbone dont une des dimensions est de l'ordre du nanomètre. Parmi ces nanocarbones, les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards. D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois une excellente rigidité, comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. Des points de vue électrique et optique, les nanotubes monofeuillets ont la particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène).

Quant aux carbones poreux, ils sont connus et utilisés par l'homme depuis des siècles. La purification de l'eau par adsorption des polluants par le charbon remonte à l'Ancienne Égypte. Les propriétés adsorbantes des charbons et des matériaux carbonés issus de la pyrolyse de substances organiques d'origine végétale ou animale ont été utilisées dans divers domaines, notamment en médecine ou dans le raffinage de produits alimentaires. Cependant, les charbons actifs présentent néanmoins plusieurs inconvénients. Leurs propriétés sont fortement dépendantes de la nature et de l'origine des matières premières sélectionnées. Les

charbons actifs sont en effet produits par traitement thermique de matières organiques naturelles telles que le bois, le charbon, les végétaux ou des matériaux issus de l'industrie agro-alimentaire ; le traitement est destiné à éliminer les éléments autres que le carbone. La structure poreuse et les propriétés de surface obtenues in fine dépendent donc en grande partie de la texture et de la composition du matériau d'origine qui peuvent fluctuer en raison de leur nature organique. Ainsi, rien ne garantit la constance de la texture, des propriétés de surface, de la résistance mécanique ou de la composition des charbons actifs, bien que les traitements thermiques ou chimiques qui leurs sont appliqués, ainsi qu'une sélection rigoureuse du matériau de départ, permettent une maîtrise relative de ces paramètres essentiels. C'est pourquoi le développement des matériaux carbonés s'est tourné, depuis quelques années, vers la synthèse chimique de carbone à partir de matériaux précurseurs inorganiques. Le but est de pouvoir synthétiser des carbones aux propriétés contrôlées, tant du point de vue de leur nature que de leur texture.

Ces vingt dernières années ont vu l'avènement de deux voies de synthèse originales ayant pour objectif commun de produire des carbones méso ou microporeux de porosité contrôlée et monodisperse. La première a été mise au point par Kyotani et al. par un procédé dit « template » à partir d'un dépôt de carbone pyrolytique dans les pores d'une zéolite. La seconde a été développée par Gogotsi et al. à partir d'un procédé connu de chloration de carbures conduisant à l'arrachage sélectif des éléments métalliques du carbure laissant place à un carbone microporeux. Cette dernière voie de synthèse fait appel aux mécanismes de réactivité solide-gaz : mécanismes au centre de l'activité de l'équipe fluoration et matériaux fluorés au sein de laquelle ce travail de thèse a été mené. En effet, le gaz de prédilection de cette équipe de recherche est un autre halogène : le fluor gazeux sous ses formes moléculaire ou atomique. Elle n'a de cesse de mettre en œuvre de nouvelles voies de synthèse sous fluor de l'échelle du laboratoire jusqu'à des pilotes préindustriels dont :

- la fluoration dite directe procédant par action d'un flux d'une atmosphère de fluor moléculaire sur le matériau à fluorer
- la fluoration dite catalytique procédant par action d'un flux d'une atmosphère d'un mélange gazeux de fluor moléculaire, de fluorure d'hydrogène et d'un fluorure inorganique volatile sur le matériau à fluorer
- la fluoration dite contrôlée procédant par décomposition thermique d'un agent fluorant solide en enceinte fermée sur le matériau à fluorer

En jouant sur les mécanismes réactionnels de fluoration via l'espèce réactive mise en jeu ou les conditions en pression et température de fluoration, l'équipe a développé un savoir-faire reconnu pour l'obtention de famille particulière de phases fluorées telles que les carbones fluorés ou les fluorures d'uranium. Ce savoir-faire s'est dernièrement concrétisé par le transfert technologique de la synthèse de carbones fluorés vers la société américaine Contour Energy System fabricant des piles au lithium et par la mise en place d'un laboratoire commun de recherche avec la société Comurhex filiale d'AREVA sur la thématique des fluorures d'uranium.

Le sujet de cette thèse s'intègre à la fois au cœur des compétences de cette équipe et dans la problématique d'obtention de nouvelle voie de synthèse de carbones microporeux. A la suite de l'engouement porté à l'obtention de carbones ultramicroporeux par chloration de carbures, il est paru attractif de procéder à la fluoration de carbures pour tenter d'obtenir du carbone pour plusieurs raisons.

D'une part, la méthode de chloration présente certains inconvénients comme la nécessité de fortes températures de synthèse ou d'un post-traitement sous hydrogène (pour libérer la porosité des chlorures résiduels) et ne permet pas la valorisation des sous-produits.

D'autre part, la fluoration de carbures n'a fait l'objet que de peu d'études et seule la formation des fluorures issus de cette réaction a été mise en évidence, sans que du carbone non fluoré solide ait pu être observé.

Enfin, il est intéressant de mettre à profit le savoir-faire acquis sur l'obtention de carbones fluorés et pouvoir ainsi utiliser le fluor comme un agent de synthèse ne rentrant pas dans la composition de la nouvelle phase carbonée. En effet, après arrachage sélectif du métal par le fluor et l'obtention du néocarbonate, une surfluoruration mal menée peut conduire à la fluoration du carbone naissant. En fonction de la nature du carbone formé, il conviendra de maîtriser les conditions de fluoration pour éviter sa fluoration.

Pour tenter d'appréhender durant ces premiers travaux de recherche sur ce sujet les mécanismes réactionnels régissant la fluoration de carbures, plusieurs paramètres ont été modulés : la nature du carbure à fluorer qu'il soit covalent comme le carbure de silicium ou interstitiels comme le carbure de titane ou de niobium, l'état de la matière des fluorures obtenus (solide pour le  $TiF_3$ , liquide pour  $NbF_5$  et gazeux pour le  $SiF_4$  dans les conditions standards de température et de pression par exemple), la morphologie du carbure (poudre de granulométrie variable, couches minces), l'espèce fluorée réactive utilisée (fluor moléculaire

ou fluor atomique provenant de la décomposition du difluorure de Xenon) et ses conditions d'utilisation (stoechiométrie, débit, durée d'exposition, temps d'exposition, température de réactivité). Pour compléter au mieux les nombreuses synthèses réalisées, un panel de caractérisations a été mis en œuvre et adapté aux nouveaux matériaux préparés. Pour la fluoration des poudres et l'obtention de mélanges carbure, carbone, fluorure, la diffraction de rayons X quantitative a été utilisée et ses résultats complétés par les spectroscopies infrarouge, Raman et de Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13. La texture a été sondée par porosimétrie à l'azote à 77K et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Pour la fluoration des couches minces, la composition chimique des couches a été obtenue par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford et les liaisons sondées par spectroscopies infrarouge et Raman. La texture a été analysée par MEB.

La finalité de ce travail est de valider la possibilité de formation de carbone à partir de carbure et d'évaluer les propriétés du matériau obtenu.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, les différentes familles de carbone sont rapidement présentées et une attention particulière a été portée aux différentes méthodes d'obtention d'une texture particulière de carbone : les carbones poreux. Après une revue des différents procédés développés pour l'obtention de carbones à porosité multiéchelles (macro, méso et/ou microporosité) ou à contrario monocentrée et des méthodes de détermination de ces porosités, cette étude bibliographique se concentrera sur les carbones dérivés de carbure (CDC), leur méthode d'obtention, leur porosité et leur application. Pour finir et pouvoir aborder la fluoration des carbures, une revue de la réactivité du fluor vis-à-vis des carbones sera détaillée pour cerner au mieux tout l'enjeu de ce travail de thèse.

Le second chapitre traite de la fluoration dite « dynamique » du carbure de titane pulvérulent. Après une étude thermodynamique de la réaction du carbure de titane avec le fluor moléculaire permettant de cerner les conditions en température et stoechiométrie favorables à la fluoration, différents essais de fluoration dynamique ont été conduits en faisant varier la stoechiométrie carbure/fluor, la température de synthèse, les débits en fluor, les temps de fluoration. Les produits obtenus ont été quantifiés par diffraction des rayons X et l'avancement de chaque réaction a ainsi pu être évalué. Un panel de matériaux à avancement variable a ainsi été obtenu et l'obtention de carbone et de surcroît non fluoré a pu être validé par spectroscopies Raman, Infra-rouge et RMN du noyau  $^{13}\text{C}$ . La porosité développée a été

sonnée et mise à profit finalement pour des premiers tests en tant que matériaux d'électrode de supercondensateurs à électrolyte aqueux.

Le troisième chapitre relate la fluoration du carbure de silicium pulvérulent ou sous forme de couches minces. Il commence par une étude thermodynamique pour évaluer la faisabilité de l'obtention du carbone à partir de la fluoration de ce carbure. Pour pouvoir comparer la fluoration à la chloration, un banc de chloration a été spécialement installé pour cette étude et a permis d'envisager certaines différences entre chloration et fluoration. Ensuite des tentatives de fluoration dynamique sur de la poudre de carbure de silicium ont été menées et l'étude s'est alors reconcentrée sur la fluoration de couches minces. Etant données les faibles quantités de matière à fluorer, la méthode de fluoration choisie a alors été la fluoration contrôlée en faisant agir du fluor atomique issue de la décomposition thermique du fluorure de xénon. Les couches minces ainsi obtenues ont été analysées en termes de composition et de texture puis utilisées comme lubrifiant solide ou comme matériau aux propriétés de mouillabilité adaptables.

Le quatrième chapitre est dédié à la réactivité des carbures avec le fluor en analysant les relevés pression-température-temps enregistrés en fluoration statique ou les spectres infra-rouge récoltés durant la fluoration dynamique sur le nouveau banc de fluoration piloté conçu durant la deuxième moitié de cette thèse. Il a pour but de délimiter l'influence des paramètres étudiés et de proposer les démarches à adopter à la suite de ce premier travail sur le sujet pour optimiser le procédé de fluoration des carbures.

Pour finir la conclusion et les perspectives de ce travail exploratoire sur ce vaste sujet.



Chapitre 1

**Etude bibliographique**





<b>1. Les carbones poreux.....</b>	<b>15</b>
1.1. Les différentes variétés allotropiques du carbone.....	15
1.1.1. Le diamant.....	16
1.1.2. Le graphite.....	16
1.1.3. Les nanotubes.....	17
1.1.4. Les fullerènes.....	18
1.1.5. Les phases solides désordonnées.....	19
1.2. Les carbones poreux : méthodes d'obtention.....	20
1.2.1. Synthèse par procédé de carbonisation.....	20
1.2.2. Aérogels de carbone.....	25
1.2.3. Carbones dérivés de poly(tétrafluoroéthylène) PTFE.....	25
1.2.4. Répliques de carbone par carbonisation.....	26
1.3. Détermination de la porosité des carbones poreux.....	27
1.3.1. Les différentes techniques de caractérisation de la porosité.....	28
1.3.2. Adsorption de gaz.....	29
<b>2. Les carbones dérivés de carbures.....</b>	<b>33</b>
2.1. Une nouvelle méthode d'obtention de carbone.....	33
2.1.1. Décomposition hydrothermale de carbures.....	34
2.1.2. Décomposition thermique de carbures.....	35
2.1.3. Chloration de carbures.....	37
2.2. Principales applications des CDC.....	45
2.2.1. Matériau d'électrode de supercondensateurs.....	45
2.2.2. Stockage de gaz (hydrogène, méthane).....	47
2.2.3. Propriétés tribologiques des CDC.....	48
2.3. Vers une nouvelle méthode de formation des CDC : la fluoration.....	48
2.3.1. Réactivité du fluor vis-à-vis du carbone.....	49
2.3.2. Méthodes de fluoration et versatilité de la liaison C-F.....	51



## 1. Les carbones poreux

Ces dernières années, parallèlement au formidable essor qu'a connu la recherche sur les nanomatériaux, de nombreux intérêts se sont portés sur les carbones comme matériaux multi-usages. En particulier, leurs applications ont été extensivement étudiées dans le domaine du stockage de l'énergie comme dans les batteries, les supercondensateurs, les piles à combustible ou le stockage de gaz. Un seul et même élément est à l'origine de ces multiples propriétés : le carbone du fait de sa grande diversité de structures et de textures. A titre d'exemple, les matériaux carbonés ont la particularité de pouvoir être métallique, semi-conducteur ou isolant. Leurs propriétés sont modulables en jouant sur les conditions d'élaboration ce qui permet l'adaptation du matériau aux besoins spécifiques d'un domaine d'applications donné. La texture et la porosité sont souvent les clés de bons nombres de ces applications et les carbones poreux constituent une des sous-catégories importantes de la famille des carbones.

Avant même de décrire les méthodes d'obtention, de caractérisation et les applications des carbones poreux, il apparaît comme nécessaire de présenter les différentes variétés allotropiques du carbone.

### 1.1. Les différentes variétés allotropiques du carbone

Selon sa valence lorsqu'il est engagé dans une molécule, le carbone peut adopter trois configurations, appelées orbitales hybrides :  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ . Ces trois orbitales sont dues au recouvrement des orbitales atomiques OA ( $s$ ,  $p$ ) de l'atome isolé et sont à l'origine de la géométrie de la molécule (figure 1). L'exposant dans  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$  indique le nombre d'OA ( $2p$ ) impliquées dans l'hybridation. Les deux orbitales  $sp$ , obtenues par la combinaison d'une OA  $s$  d'une OA  $p$  pointent leurs lobes positifs l'un de l'autre et donnent ainsi un caractère linéaire à la liaison. Les trois orbitales  $sp^2$  sont coplanaires avec un angle de liaisons proche de  $120^\circ$ . Les quatre orbitales  $sp^3$  donnent un arrangement tétraédrique.

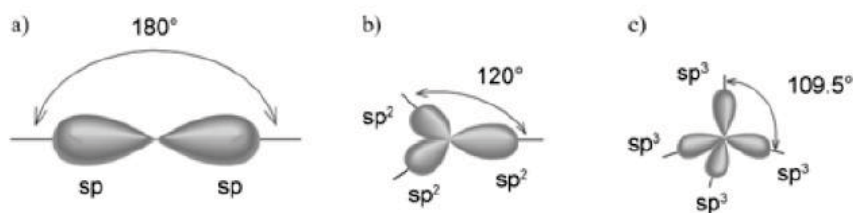


Figure 1 : Orbitales moléculaires des structures carbonées (a) orbitales  $sp$ , (b) orbitales  $sp^2$ , (c) orbitales  $sp^3$

Le carbone existe sous plusieurs formes cristallines : le diamant, le graphite, les nanotubes et les fullerènes.

### 1.1.1. Le diamant

Le diamant forme une structure compacte qui peut être décrite comme deux structures cubiques faces centrées décalées d'un quart de maille dans la direction [111] (figure 2). Les atomes de carbone constituant le diamant sont tous tétracoordonnés. La distance entre premiers voisins est de 1,54 Å. Les résistances mécaniques et la conductivité thermique du diamant sont très élevées. Il est métastable à la pression atmosphérique. Mais à température ambiante, la métamorphose en graphite est très lente, le diamant peut donc conserver son aspect durant des durées géologiques.

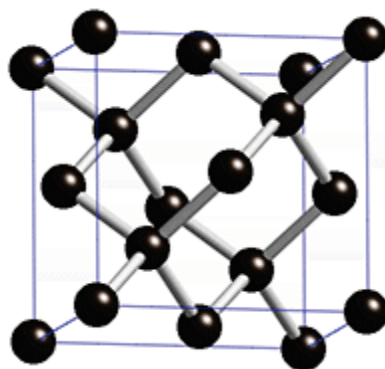


Figure 2 : Maille élémentaire de la structure diamant [1]

### 1.1.2. Le graphite

Dans la structure du graphite, les atomes de carbone sont tricoordonnés et arrangés en hexagones. Ils forment une couche atomique polyaromatique plane appelée graphène. Le graphite hexagonal est formé d'un empilement compact de graphènes (figure 3). Chaque atome forme trois liaisons  $\sigma$  par recouvrements axiaux des orbitales hybrides  $sp^2$  avec ses premiers voisins et le quatrième électron remplira une orbitale  $\pi$  perpendiculaire au plan formé par les trois voisins car formée par recouvrement latéral de l'OA 2p non impliquée dans l'hybridation  $sp^2$ . Cette orbitale est à l'origine des interactions entre feuillets de graphènes et imposera un empilement de type ABAB hexagonal plus stable que l'empilement ABCABC de structure rhomboédrique. La distance interatomique est de 1,425 Å et la distance

interlamellaire est de 3,354 Å. Le graphite est conducteur électrique et thermique, et possède des propriétés élastiques bien supérieures au diamant que ce soit en torsion ou en flexion.

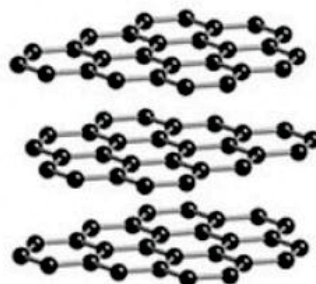


Figure 3 : Structure du graphite [1]

### 1.1.3. Les nanotubes

Les nanotubes de carbone ont été décrits comme des feuilles de graphite enroulées [2]. Il existe une multitude de structures : nanotubes monofeuillets, multifeuillets, «bambou», «arête de poisson» (Herringbone), «peapods» [3] ... Ils peuvent être divisés en deux classes : les nanotubes monofeuillets et les nanotubes multifeuillets. Les nanotubes monofeuillets sont constitués d'une feuille enroulée sur elle-même et formant un cylindre dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Ils sont caractérisés par leur longueur, leur diamètre et leur vecteur de base d'enroulement (donnant la chiralité). Les deux derniers paramètres définiront les propriétés principales du nanotube. Les nanotubes monofeuillets peuvent être classés en deux familles : les chiraux et les achiraux. Les structures chirales correspondent à des structures tubulaires hélicoïdales, s'enroulant autour de l'axe central du tube. Les structures achirales sont de deux sortes : les structures dites «armchair» et les «zig-zag». Les structures des nanotubes peuvent être décrites sur la base du vecteur d'enroulement des feuillets graphènes (figure 4). Deux atomes du plan sont choisis et l'un d'entre eux est utilisé comme origine. Le vecteur d'enroulement  $\vec{c}$  est pointé du point origine vers le second et est défini selon la relation :  $\vec{c} = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$  où  $n$  et  $m$  sont entiers et  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  sont les vecteurs unité du feuillet graphène. Les nanotubes  $(n,0)$  sont des nanotubes zig-zag, les nanotubes  $(n,n)$  sont armchair. Si  $m$  est non nul et différent de  $n$ , le nanotube est chiral.

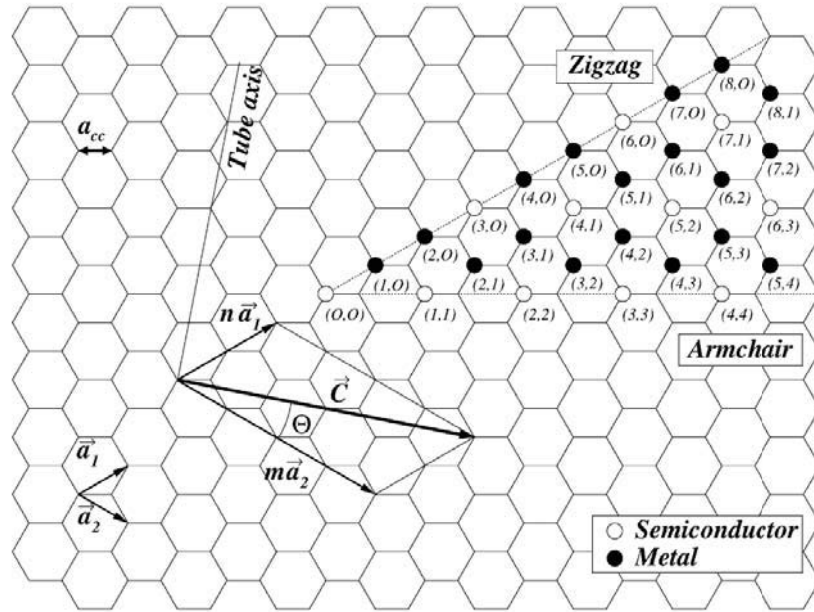


Figure 4 : Définition d'un vecteur d'enroulement  $C$  d'un nanotube (2,4) à partir des vecteurs unité  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  et caractéristiques des nanotubes obtenus en fonction des valeurs de  $n$  et de  $m$  [2]

Suivant les valeurs de  $n$  et de  $m$ , il est ainsi possible de prédire les propriétés de transport électrique des nanotubes (classification de Hamada). Les nanotubes multifeuillets sont constitués de plusieurs couches de plans graphène enroulées concentriquement ou d'un feuillet de graphène enroulé en spirale. Les nanotubes peuvent être ouverts ou fermés aux extrémités (figure 5).

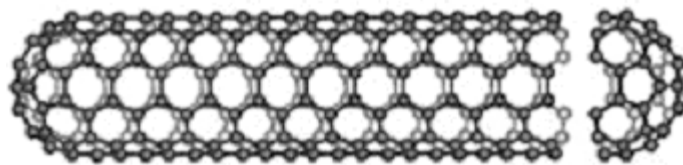


Figure 5 : Nanotube de carbone monocouche

#### 1.1.4. Les fullerènes

Dans le graphite, chaque plan de graphène contient un très grand nombre d'atomes de carbone ; si ce nombre se réduit considérablement, la probabilité que le plan de graphène se referme sur lui-même augmente à cause du nombre élevé de liaisons pendantes sur les bords de ce plan. Si le nombre de carbones est inférieur à quelques centaines, les structures stables

sont fermées ; il s'agit des fullerènes de formule brute  $C_{2n}$ . Ils possèdent 12 pentagones isolés afin d'assurer la stabilité de la structure et sont formés de  $(n-20)/2$  hexagones. Le premier composé stable de la série est constitué de 60 atomes de carbone avec 20 cycles hexagonaux, mais d'autres formes de fullerènes peuvent également exister telles que les  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{80}$  ou  $C_{84}$  (figure 6) [4]. Il s'agit des structures spatiales offrant un grand volume, pour une résistance et une légèreté inégalées. L'état d'hybridation des atomes de carbone est intermédiaire entre  $sp^2$  et  $sp^3$ . L'empilement de ces entités conduit à des solides de type moléculaire alors que le diamant et le graphite sont des systèmes de type polymérisé qui consistent en un assemblage d'atomes au lieu d'un assemblage moléculaire.

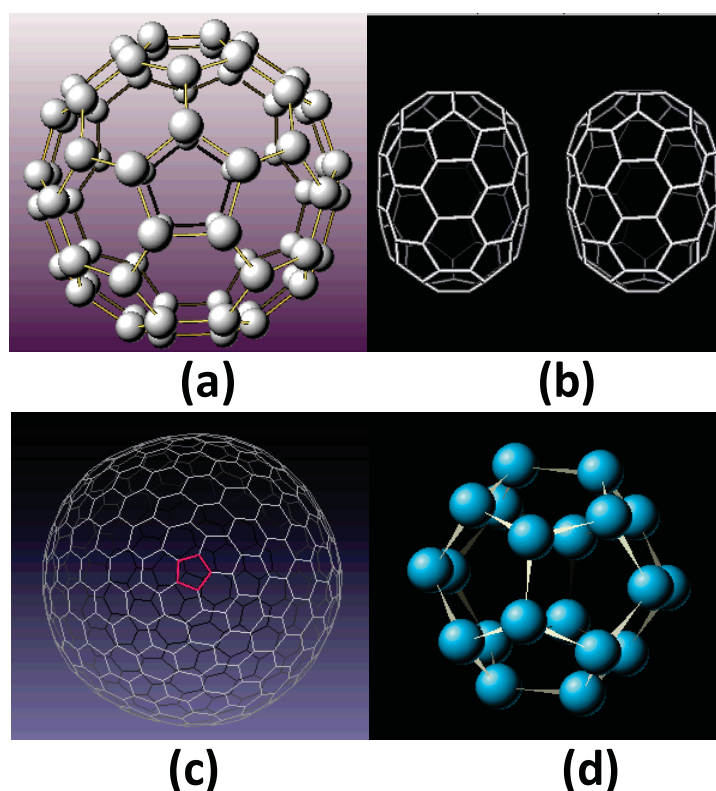


Figure 6 : Représentations des fullerènes : (a)  $C_{60}$ , (b)  $C_{70}$  &  $C_{80}$ , (c)  $C_{540}$  et (d)  $C_{20}$

### 1.1.5. Les phases solides désordonnées

Finalement, il est à noter qu'en plus de ces phases organisées existent les phases turbostatiques : structures intermédiaires entre phases cristallines et phases désordonnées. Elles sont composées d'Unités Structurales de Base (USB). Ces USB peuvent être décrites comme des couches polyaromatiques planes empilées en séquences aléatoires ou isolées dans des phases amorphes. Les carbones amorphes sont très faciles à mettre en œuvre, peu onéreux



et ont un pouvoir adsorbant très intéressant car souvent microporeux. Ainsi, il est nécessaire à présent de s'intéresser aux carbones poreux et à leurs méthodes d'obtention.

## 1.2. Les carbones poreux : méthodes d'obtention

### 1.2.1. Synthèse par procédé de carbonisation

La carbonisation est un procédé couramment utilisé pour l'obtention de matériaux carbonés et permet notamment la formation d'une grande diversité de carbones aux propriétés et caractéristiques bien différenciées. Cette méthode repose sur un traitement à hautes températures sous atmosphère inerte de précurseurs carbonés de natures variées tels que des molécules de polymères organiques, des résidus végétaux ...

Bien que le terme carbonisation soit couramment employé pour désigner l'intégralité du processus de transformation d'un précurseur solide jusqu'au carbone, elle fait en réalité le plus souvent suite à une première étape de pyrolyse qui a pour conséquence de modifier l'état du précurseur. En effet, ce n'est généralement qu'à des températures supérieures à 800°C que commence réellement la formation d'unités carbonées dans le matériau après que les différents composés hydrocarbonés volatiles générés par la pyrolyse aient été éliminés, comme le présente la figure 7 pour un précurseur carboné solide tel qu'une résine phénolique.

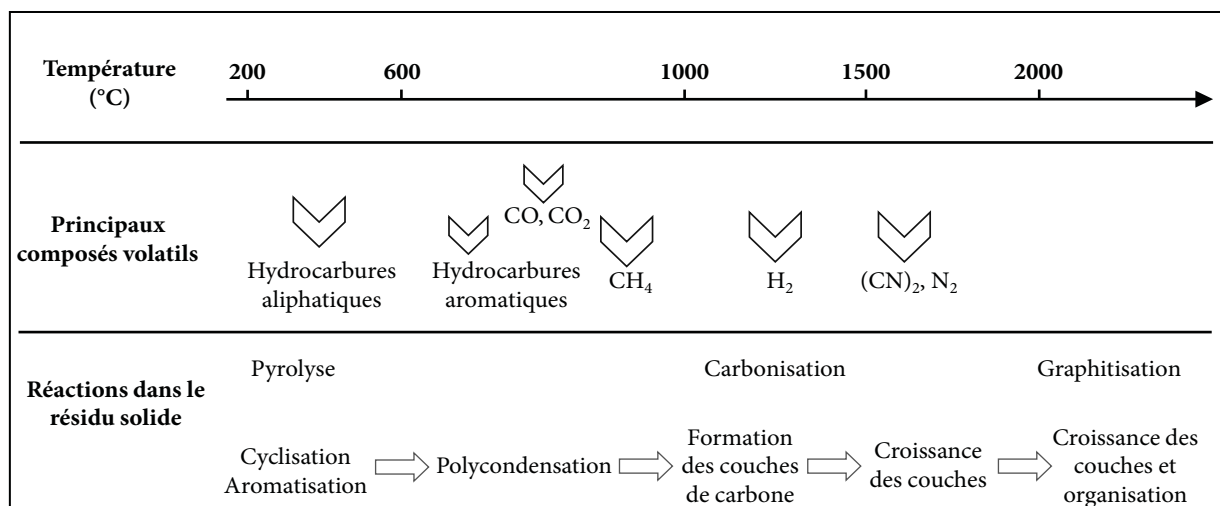


Figure 7 : Procédé de carbonisation d'un précurseur solide

On différencie les types de carbonisation par l'état physique du précurseur qu'ils utilisent, en phase gaz ou solide principalement, ce qui conditionne en grande partie la nature du carbone formé.

### **1.2.1.1. Carbonisation en phase gaz**

La décomposition d'hydrocarbures gazeux conduisant à la formation de matériaux carbonés est appelée carbonisation en phase gaz. Une large variété de carbonés, s'étendant des noirs de carbone jusqu'aux fullerènes, peut être obtenue selon cette méthode en faisant varier le mode de décomposition en phase gaz, la présence de catalyseur ou l'utilisation d'un substrat.

#### **1.2.1.1.1. Noirs de carbone**

Les noirs de carbone sont formés par combustion incomplète d'hydrocarbures gazeux comme l'acétylène. Ils sont caractérisés par la présence de particules primaires sphériques de différentes tailles plus ou moins agrégées. On différencie les types de noirs de carbone en fonction du procédé de synthèse et du précurseur utilisés. On peut citer les noirs par procédé au four (diamètre <50 nm), les noirs de fumée ou d'acétylène (diamètre de 40 à 55 nm) ou les noirs par procédé thermique (100 à 500 nm). A l'inverse des carbonés pyrolytiques qui sont formés par le mouvement et le réarrangement d'atomes de carbone individuels ou en petit groupe sur une surface, les noirs de carbone sont formés par des réactions analogues aux carbonés formés par pyrolyse en phase liquide. De petites molécules, issues de la pyrolyse de vapeurs d'hydrocarbures à approximativement 1100°C, sont ensuite pyrolysées en molécules cycliques conduisant à des réarrangements en molécules polycycliques aromatiques formant des gouttelettes. La croissance de ces molécules polycycliques ressemble à la formation des mésogènes dans les cristaux liquides : ainsi les noirs de carbone ont une structure en couches parallèles à la surface de la particule, leurs conférant un caractère à tendance graphitisable.

De structures généralement amorphes pour des températures de formation de l'ordre de 1000 à 1200°C, ils possèdent généralement une faible surface spécifique mais des différences notables ont pu être observées en fonction de leurs conditions de formation. Certains noirs de carbone commerciaux comme le Ketjenblack, qui est produit lors de la gazéification du pétrole lourd, possèdent une mésoporosité marquée, de l'ordre de 1300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> dans ce cas. D'autres exemples comme le Carbolac 1 ou le Mogul A avec respectivement des surfaces spécifiques de 972 et 244 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ont été rapportés.

#### **1.2.1.1.2. Carbones pyrolytiques**

Ce type de carbone est produit par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) où un dépôt de carbone est réalisé sur la surface d'un substrat par carbonisation d'hydrocarbures gazeux comme le méthane ou le propane [5]. Le paramètre principal qui conditionne la formation de carbone pendant la carbonisation est que le précurseur gazeux doit être à basse pression relative, généralement réalisée par une dilution dans l'hélium. Les radicaux pyrolytiques générés durant ce procédé interagissent avec un substrat adapté et, par un mécanisme basé sur le mouvement des atomes de carbone, la structure hexagonale et lamellaire du graphite est réalisée. Ainsi, des graphites hautement cristallisés HOPG (pour Highly Orientated Pyrolytic Graphite) synthétisés par cette méthode comptent parmi les graphites possédant le meilleur arrangement cristallin.

Les différents facteurs permettant de contrôler la structure et les propriétés des carbones pyrolytiques sont la nature du précurseur hydrocarboné, la concentration en gaz, la température de dépôt, le temps de contact entre les molécules gazeuses et le substrat chauffé à hautes températures, et le ratio entre la surface du substrat et le volume occupé par le gaz [6]. La porosité développée par ces carbones est très fluctuante en fonction des conditions précitées allant de quelques  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les HOPG jusqu'à des carbones microporeux de hautes surfaces spécifiques et de faible densité [5].

#### **1.2.1.1.3. Nanofibres de carbone, nanotubes et fullerènes**

La technique de carbonisation en phase gaz permet aussi la synthèse de nanostructures de carbone. En particulier, des nanofibres de carbone peuvent croître sur un substrat à partir de vapeur de benzène sous flux d'hydrogène en utilisant des particules de fer comme catalyseur [7]. En outre, des nanotubes de carbone [8] et des fullerènes  $\text{C}_{60}$  [4] ont pu être synthétisés par arc de décharge et ablation laser respectivement sous atmosphère d'hélium entre deux électrodes de graphite.

#### **1.2.1.2. Carbonisation en phase solide**

Par opposition avec la carbonisation en phase gaz, la plupart des résines polymériques thermodurcissables, comme le phénol-formaldéhyde ou l'alcool furfurique et les matériaux lignocellulosiques, peuvent être converties en matériaux carbonés par une carbonisation en

phase solide. Lorsque la carbonisation du précurseur est menée suffisamment rapidement, le carbone résultant peut être poreux. Au contraire, lorsque la conversion du précurseur en carbone est lente, de nombreux pores sont fermés conduisant à la formation de carbones dits vitreux.

Néanmoins, la plupart des carbones poreux obtenus par carbonisation en phase solide possèdent des surfaces spécifiques relativement basses. Bien qu'ils puissent être à tendance microporeuse, leur porosité est souvent fermée à l'adsorption de gaz. Afin de maximiser leur potentiel d'adsorption, deux principaux procédés sont utilisés. Le premier consiste à modifier le carbone après sa synthèse en utilisant des agents de gazéification que sont le dioxyde de carbone et/ou la vapeur d'eau. Le second consiste à apporter des modifications après le procédé de carbonisation par ajout de réactifs tels que l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) ou l'hydroxyde de potassium (KOH). Historiquement, l'activation est probablement la première méthode permettant de moduler la porosité. Néanmoins, étant donné que les précurseurs utilisés pour générer le carbone sont souvent de nature organique, des groupements oxygénés sont souvent présents à la surface des charbons actifs ainsi préparés.

#### **1.2.1.2.1. Activation physique**

Le procédé d'activation physique (ou aussi appelé procédé thermique), qu'il utilise le  $CO_2$  ou la vapeur d'eau comme agent de gazéification, vise à extraire partiellement certains atomes de carbone du composé carboné formé après carbonisation pour créer une structure poreuse par oxydation. En général, ce procédé est réalisé à des températures comprises entre 800 et 1000°C et permet par chimisorption de l'oxygène présent dans l'agent d'oxydation de générer des groupements de surface oxygénés réactifs qui vont permettre le départ d'atomes de carbone par génération de CO et de  $CO_2$ . Si ce procédé d'activation permet l'obtention de carbones principalement microporeux de hautes surfaces spécifiques, cela se fait, d'une part, au détriment du rendement de réaction (il a pu être observé que plus de 40 % de carbone devaient être dégradés pour l'obtention de surfaces spécifiques supérieures à  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour certains précurseurs carbonés) et, d'autre part, les conditions d'activation sont difficilement comparables pour des carbones élaborés par des paramètres de carbonisation différents. La maîtrise de la distribution poreuse par cette méthode reste donc assez incertaine et conduit généralement à de larges distributions poreuses.

### 1.2.1.2.2. Activation chimique

L'activation chimique consiste à introduire un agent chimique au précurseur carboné solide pour modifier les réactions mises en jeu lors du processus de carbonisation et ainsi modifier les propriétés du carbone obtenu. Suivant l'agent utilisé, les mécanismes réactionnels divergent conduisant à des variations sur la porosité formée.

$ZnCl_2$  et  $H_3PO_4$  ont une action similaire dans le sens où ils ont un effet déshydratant sur les précurseurs cellulosiques. La déshydratation est rendue possible car ces composés restent liquides aux températures de procédé généralement appliquées ( $500^\circ C$ ), facilitant ainsi leur liaison au précurseur carboné qui est en train de se dégrader thermiquement. Le précurseur est ainsi capable de transférer l'eau qu'il contient aux réactifs formant des composés hydratés qui perdent ensuite cette eau par augmentation de la température. La déshydratation des précurseurs carbonés entraîne une contraction des dimensions de la particule, bien que cette réduction soit partiellement inhibée à cause de la persistance de l'agent chimique durant le traitement thermique.  $ZnCl_2$  et  $H_3PO_4$  vont ainsi jouer en quelque sorte un rôle d'empreinte pour la création de la microporosité. La petite taille des molécules de  $ZnCl_2$  et de ces hydrates expliquent la taille modérée et généralement uniforme des micropores créés dans le carbone par cette méthode. Au contraire,  $H_3PO_4$  n'étant présent sous la forme que d'un mélange de molécules allant de  $H_3PO_4$  à  $H_{13}P_{11}O_{34}$  dans les proportions prédites par le diagramme de phase  $P_2O_5-H_2O$ , la distribution des tailles de pores peut être très dispersée.

Comme  $KOH$  n'agit pas comme déshydratant sur le précurseur, il ne réagit pas durant la pyrolyse et n'inhibe pas la contraction des particules durant le traitement thermique. Il commence à réagir au-dessus de  $700^\circ C$ , une fois que le solide carboné est formé. Le mécanisme généralement proposé consiste en une oxydation du carbone créant la porosité et  $K_2CO_3$  qui par la suite se réduit en potassium métallique. Ce dernier va généralement être intercalé entre des plans de graphène, conduisant à la désintégration des particules de carbone en poudre et à l'expansion du réseau poreux.

Les carbones résultant de ces activations chimiques peuvent posséder de hautes surfaces spécifiques allant jusqu'à  $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mais ils possèdent généralement une forte part de microporosité associée à de la mésoporosité.

### 1.2.2. Aérogels de carbone

Les aérogels de carbone, connus comme une famille de carbones mésoporeux, sont préparés par pyrolyse d'un aérogel organique de résorcinol et de formaldéhyde. Ces matériaux sont composés principalement de mésopores interconnectés formés par un réseau tridimensionnel de nanoparticules carbonées, comme le souligne la figure 8, et d'une faible quantité de micropores contenus dans ces dernières.

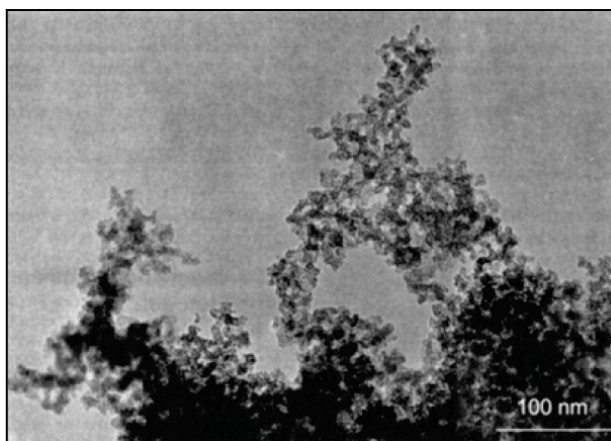


Figure 8 : Image MET d'un aérogel de carbone de densité  $0,4 \text{ g.cm}^{-3}$

La structure poreuse des aérogels de carbone est connue pour être gouvernée par la porosité de l'aérogel organique précurseur [9]. En effet, la distribution mésoporeuse de ces carbones peut être modulée en faisant varier le rapport résorcinol sur formaldéhyde de l'aérogel organique de départ ainsi que par la méthode de séchage des gels initiaux [10]. Dans l'optique de créer de la microporosité dans ces aérogels, des activations par  $\text{CO}_2$  [11] et le dopage par du cérium et du zirconium [12] ont permis de développer la formation de micropores. Néanmoins, ces aérogels activés ou dopés conservent une forte quantité relative de mésopores.

### 1.2.3. Carbones dérivés de poly(tétrafluoroéthylène) PTFE

Une autre méthode de synthèse des carbones poreux a été rapportée par défluoration de PTFE par des métaux alcalins [13, 14]. La démarche représentée en figure 9 est de procéder à la défluoration de films de PTFE avec un métal alcalin sous pression d'argon ou sous vide en température, puis de réaliser une pyrolyse pour conduire à la formation d'un carbone poreux après lavage sous acide.

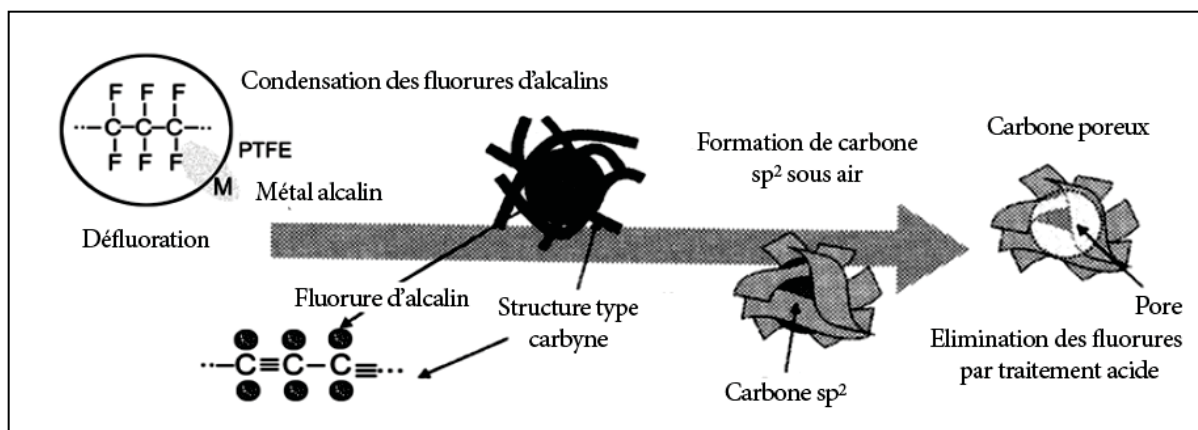


Figure 9 : Mécanisme de formation de carbone par défluoration de PTFE

La surface spécifique de ces carbones à tendance mésoporeuse évolue en fonction du métal alcalin utilisé : de  $2225 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le sodium jusqu'à  $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le rubidium. La défluoration du PTFE dans une solution de métaux alcalins dispersés dans du 1,2-diméthoxyéthane à température ambiante permet aussi l'obtention de carbones à hautes surfaces spécifiques ( $1000\text{-}1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) [15].

#### 1.2.4. Répliques de carbone par carbonisation

Parmi toutes les méthodes qui permettent de synthétiser des carbones poreux, cette voie de synthèse, utilisant une matrice inorganique empreinte pour structurer le carbone, est probablement l'une de celles qui permet le meilleur contrôle de la porosité. Elle consiste en la carbonisation d'un composé organique infiltré dans une empreinte inorganique formant un carbone respectant la structuration inverse de l'empreinte. De nombreux matériaux carbonés uniques ont pu être synthétisés en utilisant différents précurseurs carbonés ainsi que différentes empreintes. Par exemple des films de graphites ont pu être préparés par carbonisation d'un polymère organique infiltré dans une argile lamellaire comme la montmorillonite [16]. Ces travaux ont révélé que même un précurseur carboné supposé non graphitisable comme l'alcool polyfurfurique (PFA) pouvait l'être une fois confiné dans une matrice lamellaire hôte. De même, des nanotubes de carbone ont pu être synthétisés à partir de carbones pyrolytiques déposés sur des films d'oxydes d'aluminium [17].

Parallèlement à ces travaux, de nombreuses recherches se sont orientées sur le contrôle de la porosité par cette méthode. L'utilisation de différentes silices mésostructurées a permis l'obtention d'un large panel de carbones mésoporeux [18-20]. Néanmoins, ces matériaux empreintes ne peuvent être utilisés pour le contrôle de la microporosité. Partant de ce constat,



le groupe de Kyotani et al. a utilisé la zéolite Y, qui possède une structure tridimensionnelle de canaux ouverts microporeux, pour la synthèse de carbones microporeux ordonnés [21]. Un carbone purement microporeux et possédant une surface spécifique supérieure à  $4000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a ainsi pu être obtenu. La méthodologie utilisée est représentée en figure 10.

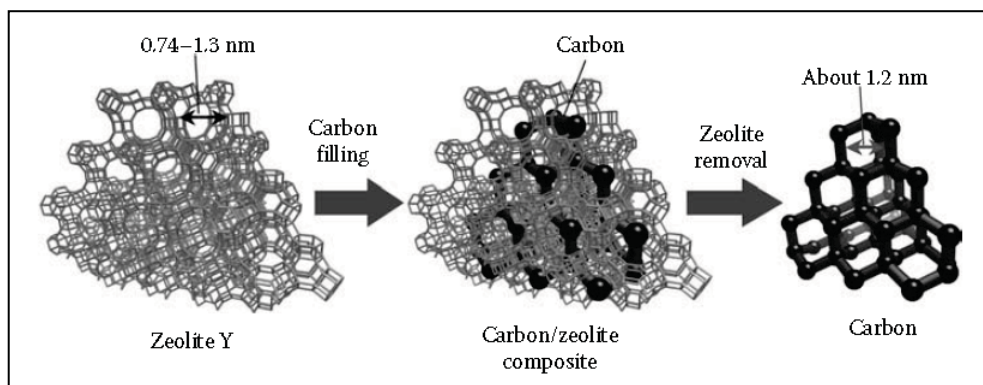


Figure 10 : Processus de carbonisation par utilisation de la zéolite Y comme empreinte [22]

La première étape consiste à remplir les canaux de la zéolite Y par le précurseur carboné en deux temps : tout d'abord par imprégnation et polymérisation d'alcool furfurique à  $150^\circ\text{C}$  puis en portant le composite zéolite/PFA à  $700^\circ\text{C}$  pour permettre le dépôt de carbone pyrolytique par CVD dans les interstices encore présents. Ce nouveau composite est ensuite traité à  $900^\circ\text{C}$  puis lavé dans une solution d'acide fluorhydrique concentré pour éliminer l'empreinte zéolitique.

Les carbones générés par cette voie de synthèse possèdent, outre leur nanostructuration remarquable, peu de groupements oxygénés de surfaces souvent présents dans les carbones ayant subi une activation notamment. Il convient néanmoins de noter que la complexité de leurs méthodes de synthèse est un frein majeur à leur utilisation commerciale.

### 1.3. Détermination de la porosité des carbones poreux

Après avoir vu les principales méthodes d'obtention de carbones poreux, il convient de définir comment cette porosité peut-être caractérisée. Le caractère poreux d'un matériau solide est un concept ancien, observé dès l'Antiquité qui dénote de la capacité d'un matériau à avoir un volume réel inférieur à son volume apparent. Les espaces vides ainsi présents dans le matériau sont appelés pores et peuvent être classés principalement selon leur origine, leur taille, ou leur état. On distingue les pores intra- ou inter-particulaires, qu'ils soient ouverts ou fermés (respectivement accessibles ou non à un gaz ou un liquide). Mais la description la plus



couramment utilisée est basée sur leur taille. La classification introduite par l'IUPAC segmente la porosité en 3 domaines : les micropores représentent des pores d'un diamètre minimum inférieur à 2 nm, les mésopores ont une largeur comprise entre 2 nm et 50 nm, et au-delà de 50 nm, on définit les macropores. En regard du fort développement ces dernières années de méthodes de synthèse permettant de contrôler toujours plus finement la porosité notamment pour les matériaux carbonés, le domaine microporeux a été segmenté en deux composantes : les ultramicropores pour un diamètre inférieur à 0,7 nm et les supermicropores pour un diamètre compris entre 0,7 et 2 nm.

### 1.3.1. Les différentes techniques de caractérisation de la porosité

Différentes techniques non destructives sont utilisées pour la caractérisation de la porosité dans les matériaux carbonés, allant de techniques d'adsorption de gaz jusqu'à des méthodes microscopiques avec l'apparition de nouvelles stratégies de traitements d'images [12]. Leur emploi est conditionné par la structure poreuse à caractériser, notamment l'étendue de la distribution poreuse. La figure 11 représente les principales techniques utilisées et la sélectivité de taille de pore qu'elles permettent de sonder.

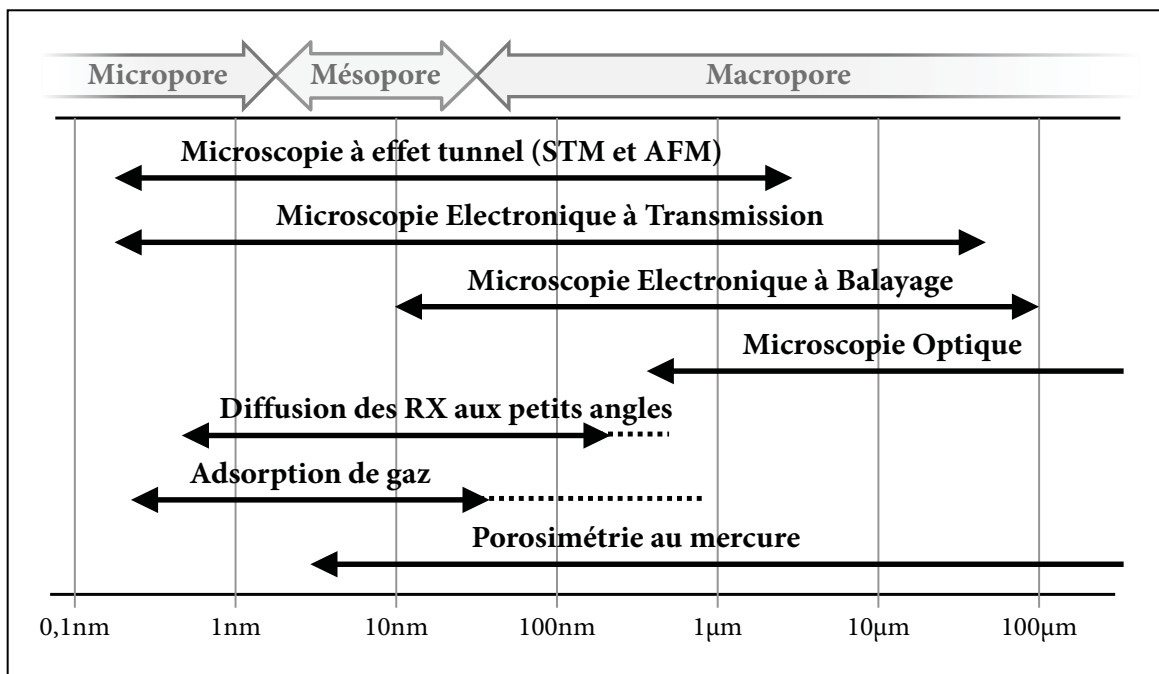


Figure 11 : Différentes techniques de caractérisation de la porosité des matériaux

L'adsorption de gaz (dont une description plus détaillée est présentée au §1.3.2) est la technique la plus courante pour la caractérisation des pores ouverts notamment des micropores et des mésopores. La porosimétrie au mercure est quant à elle fréquemment utilisée pour la caractérisation des macropores à condition que la structure du matériau ne soit pas fragile comme dans le cas des graphites exfoliés par exemple [23].

Lorsque le matériau est constitué de pores fermés, la diffusion des rayons X aux petits angles est privilégiée : cette technique se base sur l'interaction élastique des rayons X incidents avec les nuages électroniques des atomes constituant le matériau. Ces rayons X sont diffusés en traversant l'échantillon et fournissent des informations sur la fluctuation des densités électroniques dans la matière. Elle permet d'obtenir ainsi des informations sur la taille moyenne, la forme, la distribution ainsi que sur l'arrangement spatial des structures étudiées et permet de sonder aussi bien la porosité ouverte que fermée.

Plus récemment, l'observation directe des pores à la surface des matériaux carbonés a été rapportée par différentes techniques microscopiques. Bien que ces techniques ne permettent pas de quantifier la porosité d'un matériau, elles donnent principalement des informations sur la morphologie du pore. La microscopie à effet tunnel (STM) a permis par exemple l'identification morphologique de l'ouverture générée par les micropores émergents à la surface d'un charbon actif [11] au prix néanmoins d'analyses statistiques complexes. De même, des ultramicropores ont pu être distingués sur des clichés de Microscopie électronique à Transmission (MET) sur des fibres de charbon actif [12]. Les autres techniques de microscopie aux résolutions plus faibles sont plutôt utilisées pour l'observation de macropores voire de porosité intergranulaire.

## **1.3.2. Adsorption de gaz**

### **1.3.2.1. Généralités sur la physisorption**

L'adsorption de gaz est souvent utilisée pour la caractérisation de la porosité de matériaux, permettant notamment l'accès à la surface spécifique et à la distribution poreuse. Elle est basée sur l'adsorption physique (physisorption) à basse température d'un adsorbat gazeux à la surface des pores d'un matériau, essentiellement due à des forces électrostatiques de type Van der Waals. L'IUPAC a défini une classification des différents types d'isothermes, dont les plus

fréquemment rencontrés dans le cas des carbones poreux sont les types I et IV respectivement représentatifs de matériaux microporeux et mésoporeux.

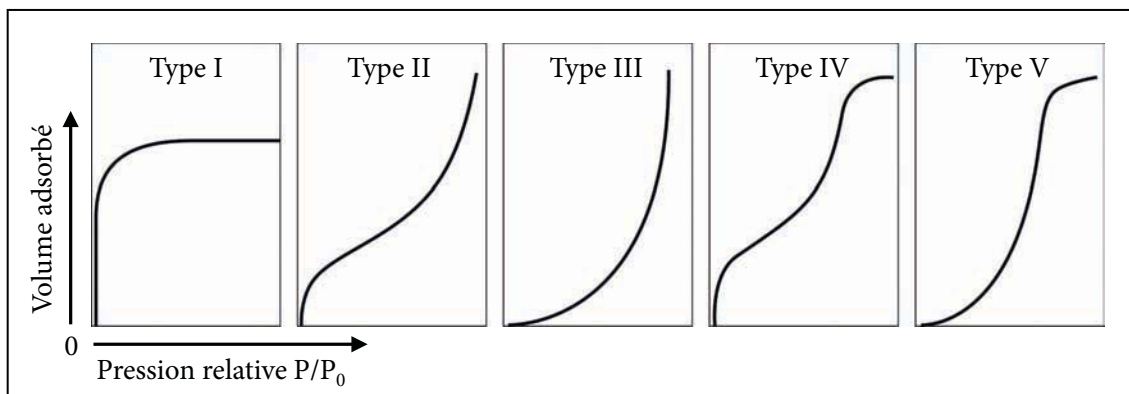


Figure 12 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption

Les données expérimentales formant une isotherme d'adsorption permettent de déterminer plusieurs grandeurs caractéristiques d'un matériau poreux, telles que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores. La surface spécifique est définie comme la surface totale accessible par un gaz et développée par l'ensemble des pores. La méthode la plus couramment utilisée pour quantifier cette surface est la théorie d'adsorption multicouche de Brunauer, Emmet et Teller (BET) qui est elle-même une généralisation de la théorie monocouche de Langmuir : en partant de l'hypothèse que toutes les molécules adsorbées à la surface du solide sont sur des sites d'adsorption indépendants et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées, la mesure de la pression relative et du volume de gaz adsorbé permet de déterminer la surface recouverte par l'adsorbat.

L'utilisation de différents gaz en physisorption permet de sonder différentes tailles de pores :  $N_2$ , qui représente le gaz le plus souvent utilisé, permet de sonder l'intégralité de l'isotherme de la microporosité ( $>0,5$  nm) jusqu'à la macroporosité lorsqu'il est adsorbé à basse température (généralement à 77K). Il requiert néanmoins des temps d'équilibre relativement longs comparativement aux autres gaz qui peuvent être utilisés, à cause des interactions électrostatiques plus importantes qu'il échange avec le matériau. L'argon à 87K est une alternative à l'azote et est généralement mis en œuvre pour la caractérisation de matériaux micro et mésoporeux avec là aussi une limitation à des tailles de pore supérieures à 0,5 nm. Quant à l'adsorption de  $CO_2$  à 273K, elle permet d'étudier sélectivement et précisément le domaine microporeux avec une taille de pore sondable jusqu'à 0,35-0,4 nm.

### **1.3.2.2. Modèles utilisés pour la détermination de la distribution poreuse**

L'adsorption de gaz nécessite une compréhension détaillée des processus fondamentaux associés à l'adsorption, ainsi que de l'état physique des adsorbats et leur influence sur le profil d'une isotherme d'adsorption, celle-ci servant de base à l'analyse de la surface et de la taille des pores. La taille des pores, leur géométrie ainsi que le potentiel effectif d'adsorption sont les facteurs principaux qui déterminent le remplissage du pore. Dans le cas des micropores, le remplissage du pore par l'adsorbat gazeux s'effectue de manière continue alors que dans le cas des mésopores, le remplissage s'opère par condensation introduisant une transition de phase gaz-liquide.

Les méthodes macroscopiques classiques de traitement des données d'une isotherme d'adsorption, basées sur des concepts purement thermodynamiques, font toutes l'hypothèse d'un mécanisme particulier de remplissage du pore. C'est le cas notamment des méthodes basées sur l'équation de Kelvin, comme la méthode de Barret-Joyner-Halenda (BJH), qui sont liées au phénomène de condensation de l'adsorbat dans le pore. Ces méthodes sont généralement appliquées pour l'analyse des mésopores, mais elles ne peuvent décrire correctement le remplissage dans les micropores et même dans les mésopores les plus étroits. D'autres théories classiques comme par exemple l'approche de Dubinin-Raduskevich (DR) ou les traitements semi-empiriques de Horvath et Kawazoe (HK) sont dédiés à la description des distributions microporeuses mais ne peuvent être appliqués aux mésopores. En outre, elles restent valides uniquement dans la gamme des supermicropores et ont une tendance à sous-estimer la taille effective des pores.

Aucune de ces méthodes ne permet de décrire à la fois les domaines micro et mésoporeux que possèdent généralement les carbones poreux. De plus, la précision de ces méthodes macroscopiques est limitée, à cause de l'hypothèse primaire qu'elles utilisent des propriétés physiques (point triple, point critique ...) identiques de l'adsorbat qu'il soit confiné ou non dans le pore. Cette hypothèse a d'ailleurs été récemment remise en cause [24].

Dans cette optique, de nouvelles méthodes, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sa déclinaison non locale (NLDF) ou la simulation Monte-Carlo, ont été utilisées pour non seulement produire un modèle microscopique fidèle de l'adsorption mais aussi pour décrire de manière plus réaliste les propriétés thermodynamiques de l'adsorbat dans le pore. Ces théories, qui sont basées sur des principes de mécanique statistique,

permettent de relier les propriétés macroscopiques du fluide à son comportement moléculaire. Elles permettent de calculer les profils de densité d'énergie à l'équilibre d'un fluide adsorbé sur une surface et donc dans le pore, en se basant sur les interactions intermoléculaires fluide-fluide et fluide-solide mises en jeu. Ceci permet ainsi de générer un ensemble d'isothermes d'adsorption/désorption théoriques pour des couples adsorbat-adsorbant et des tailles de pores donnés, formant ce qui est appelé le noyau du modèle. La relation entre ces isothermes théoriques issues d'une approche microscopique et l'isotherme expérimentale pour un solide poreux donné peut ensuite être interprétée par l'équation d'isotherme d'adsorption généralisée (GAI) :

$$N(P/P_0) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N(P/P_0, W) f(W) dW \quad (1)$$

Où :

$N(P/P_0)$  = isotherme d'adsorption expérimentale

$W$  = largeur du pore

$N(P/P_0, W)$  = isotherme pour un pore unique de largeur  $W$

$f(W)$  = fonction relative à la distribution de tailles de pore

L'équation GAI dénote que l'isotherme théorique totale est une combinaison d'isothermes individuelles pour un pore unique de taille finie et un matériau donné, multipliées par leur distribution relative sur toute la gamme de taille de pores. La résolution de cette équation par un algorithme utilisant une méthode de type moindres carrés permet ainsi de déterminer la distribution de taille de pores rapidement.

L'utilisation de ces nouvelles méthodes de traitement de l'isotherme, notamment de la DFT, a permis d'améliorer très nettement la précision de la description des pores en décrivant de manière continue le domaine micro et mésoporeux. Ceci a été confirmé par exemple sur des matériaux à porosité contrôlée comme les zéolites.

Pour ces raisons, les principaux fournisseurs d'appareillage destiné à l'adsorption de gaz, comme Micromeritics, Quantachrome ou Bel Japan, ont développé ces dernières années des variantes du modèle DFT initial toujours plus perfectionnées pour représenter avec véracité la structure poreuse. On peut citer particulièrement les méthodes NLDFT à dimension de pore fini ou de Quenched Solid DFT [25] qui permettent une amélioration de la description des ultramicropores particulièrement adaptée à l'étude des carbones microporeux.

## 2. Les carbones dérivés de carbures

### 2.1. Une nouvelle méthode d'obtention de carbone

Comme il a été souligné précédemment, de nombreuses méthodes de synthèse permettent l'obtention de matériaux carbonés à partir de précurseurs gazeux, solides ou liquides. Par opposition à la plupart de ces méthodes, ce n'est que tardivement qu'un intérêt a été porté sur la synthèse de carbone à partir de carbures [26]. Les carbones dérivés de carbures (CDC) regroupe une large famille de carbones aux structures s'étendant d'amorphes jusqu'à très organisées de type nanodiamants. Cette voie de synthèse est invariablement basée sur l'extraction sélective des atomes métalliques dans une matrice carbure à hautes températures (> 400°C), permettant ainsi la formation de carbone. La structuration de ces CDC va être largement conditionnée par les conditions de synthèse utilisées de même que sa texture : en effet, la méthode de synthèse employée (chloration, traitement hydrothermal, décomposition sous vide,...), la température appliquée, la pression, le carbure précurseur vont être autant de paramètres déterminants.

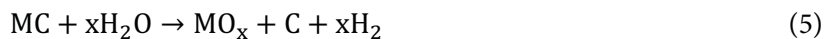
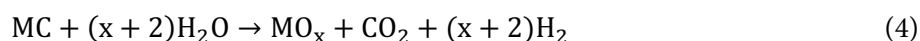
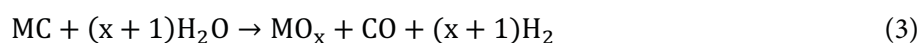
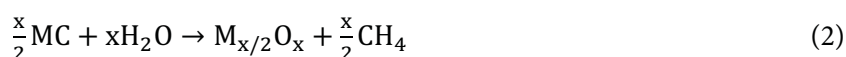
L'intérêt grandissant ces dernières années de cette nouvelle famille de carbone a été mis en exergue par la rapide augmentation du nombre de publications et de brevets déposés dans ce domaine. De nombreux carbures binaires ou ternaires ont ainsi été traités par chloration conduisant à la formation de carbones aux propriétés uniques, notamment en termes de porosité. Les CDC, utilisés en tant que matériaux d'électrodes de condensateurs à double couche électrochimique ont ainsi permis de mettre en évidence le mécanisme de diffusion des espèces électrolytiques dans ces systèmes électrochimiques. Un autre exemple de la versatilité de structures et de propriétés que permet le procédé de formation de CDC, est illustré par la formation de graphène par décomposition sous vide à hautes températures de monocristaux de carbure de silicium 6H [27].

Les CDC peuvent être formés à partir de carbure par différentes méthodes, comme par réaction avec des sels inorganiques. Néanmoins, l'extraction chimique des atomes métalliques par chloration, traitement hydrothermal, et décomposition sous vide sont les principales méthodes utilisées et seront discutées en détails par la suite.

### 2.1.1. Décomposition hydrothermale de carbures

La formation de carbone par traitement hydrothermal a été pour la première fois rapportée au début des années 90 pour des fibres amorphes de Si-Ti-C-O (Tyranno) [28]. Cette voie de synthèse renvoie à l'utilisation d'H<sub>2</sub>O (le plus souvent à l'état supercritique) comme agent d'extraction des atomes métalliques, à hautes températures (200-1000°C) et à des pressions supérieures à des centaines de MPa. Cette méthode a été étendue par la suite à des fibres de carbure de silicium et à des matériaux massifs.

Jacobson et al. étudièrent par calculs thermodynamiques les systèmes M<sub>x</sub>C-H<sub>2</sub>O, avec M = Si, Ti, W, Nb, Ta et B, dans une large gamme de température et de pression (respectivement 300-1000°C et 2-200 MPa) [29]. Ces calculs thermodynamiques permirent de mettre en évidence la formation de carbone, MO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO et H<sub>2</sub> comme produits de réactions dans cette gamme de température selon les réactions suivantes :



Ces équations montrent d'une part la forte dépendance de la stœchiométrie carbure-eau sur la formation de carbone mais aussi la présence conjointe d'oxyde et de carbone dans le produit final lorsque la stœchiométrie idéale est respectée (équation 5). Néanmoins dans le cas spécifique du silicium, il a été montré que la silice SiO<sub>2</sub> pouvait être solubilisée significativement dans l'eau lorsque la température de synthèse était suffisante (supérieure à 500°C) permettant ainsi d'obtenir uniquement le carbone dans le produit solide final.

Des études expérimentales sur le carbure de silicium SiC ont démontré que la formation de carbone était dépendante du rapport eau/carbure et que trois régimes de formation liés à cette stœchiométrie pouvaient être identifiés. Pour des rapports H<sub>2</sub>O/SiC faibles, carbone et silice sont présents dans le produit solide résultant. Pour des rapports intermédiaires, carbone et silice sont formés simultanément mais le large excès d'eau permet la dissolution immédiate des particules de SiO<sub>2</sub> laissant ainsi le carbone comme seul produit solide de réaction. Enfin, pour des rapports supérieurs, ni le carbone ni la silice ne sont formés, seule l'oxydation du carbure se produisant (équations 2 et 3).

Au-delà de ces considérations stœchiométriques qui conditionnent la formation du carbone, le facteur critique qui détermine le rendement en carbone durant la décomposition du carbure est la quantité d'espèces gazeuses carbonées générées. En effet, le méthane étant instable à haute température, une augmentation de ces dernières permet d'accroître dans le même temps la quantité de carbone produit. Au contraire, de hautes pressions favorisent la stabilité du méthane conduisant à des rendements en carbone faibles.

Outre ces travaux sur SiC, il a de même été confirmé que la formation de carbone était possible à partir de WC, TaC, NbC et TiC traités à 500-750°C et 100-170 MPa. Le cas des carbures ternaires est plus complexe dans le sens où plusieurs oxydes sont formés : pour  $Ti_3SiC_2$ , si la dissolution de  $SiO_2$  est là aussi possible, le traitement hydrothermal à 500-700°C et 35 MPa conduit à la formation simultanée de carbone et de phases rutilite et anatase.

Cette méthode de formation de carbone à partir de carbures par voie hydrothermale conduit la plupart du temps à la formation de carbones poreux amorphes : ceci a été à la fois rapporté pour des fibres Tyranno traitées à 300-400°C et 100 MPa, pour des fibres de SiC synthétisées par CVD et traitées à 400-700°C et 200 MPa, ainsi que pour des poudres et filaments de  $\alpha$ - et  $\beta$ -SiC à 600-800°C. Néanmoins des structures plus ordonnées de carbone telles que des nanodiamants ou des arrangements graphitiques ont pu être identifiées à la surface de poudres et monocristaux de  $\alpha$ - et  $\beta$ -SiC après traitements à 300-800°C et 100-500 MPa. De plus, il a pu être observé que la présence d'acides organiques comme l'acide malonique conduisait à la décomposition de SiC et  $Cr_3C_2$  en nanosphères de carbone. Il est à noter que dans le cas de  $Cr_3C_2$ , la formation de carbone n'est possible qu'en présence d'acides organiques [30].

### 2.1.2. Décomposition thermique de carbures

La décomposition thermique sous vide ou à haute température sous atmosphère inerte est une autre méthode de formation de carbone à partir de carbures. Elle est rendue possible grâce à la fusion non congruente de la plupart des carbures qui va ainsi permettre l'évaporation sélective des éléments formant le carbure autre que le carbone, celui-ci présentant un point de fusion supérieur à la plupart des métaux. Bien que Foster et al. aient réussi à synthétiser un carbone graphitique de haute pureté par décomposition sous vide à partir de  $Al_4C_3$  [31], la plupart des études ont été menées sur le carbure de silicium sous différentes formes (poudres, fibres, monocristal ...) principalement à cause de son coût réduit



parmi la famille des carbures pour de potentielles transpositions industrielles mais aussi car il est le seul à ce jour à être disponible commercialement sous forme de monocristaux de taille significative.

Comme il sera plus largement présenté par la suite dans le cas de la chloration de carbure, la décomposition thermique permet la formation de couches carbonées au cours de l'extraction des atomes métalliques sans expansion volumique. Dans le cas de SiC, les atomes de silicium doivent diffuser en dehors de la matrice initiale et donc à travers les couches carbonées précédemment formées en périphérie. Lorsque la diffusion des atomes de silicium s'effectue à courte distance, c'est-à-dire lors de la formation des premières couches carbonées, la cinétique de décomposition observée est linéaire. Néanmoins au fur et à mesure de l'avancée de la décomposition, le film carboné poreux se formant possède une épaisseur de plus en plus importante, induisant un gradient de pression de vapeur de silicium dans l'axe normal à la surface. Une fois à la surface, les atomes de silicium sont rapidement évacués du matériau. Voronin et al. ont suggéré dans leurs travaux que la diffusion du silicium à l'intérieur de la matrice est probablement le paramètre contrôlant la cinétique de décomposition [32].

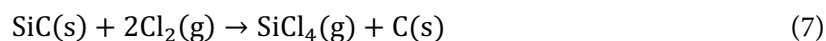
Les années 40 ont vu apparaître les premières études sur la décomposition de SiC avec la mise en évidence de carbone graphitique dense formé après traitement à 2000°C. Plus tard, Badami montra que le traitement thermique de monocristaux de SiC polytype 6H (hexagonal) à 2100°C et  $10^{-5}$  Torr conduit à la formation de carbones turbostratiques et graphitiques [33] présentant des propriétés épitaxiales en accord avec la matrice SiC sur laquelle ils se sont formés : il a en effet été montré que les couches carbonées sont orientées parallèlement ou perpendiculairement à la direction d'empilement de SiC c'est-à-dire l'axe c de la maille hexagonale de SiC-6H. Au contraire, à 2400°C et  $10^{-6}$  Torr, l'utilisation de  $\beta$ -SiC (polytype 3C cubique) comme carbure précurseur conduit à la formation de nanocristallites de graphite qui ne présentent aucune relation épitaxiale avec le carbure, à cause de l'absence de plan de croissance privilégiée sur la maille cubique de SiC-3C, comme c'est le cas pour SiC-6H.

Un point important de la formation de carbone à partir de SiC été mis en évidence par les travaux de Badami : le nombre d'atomes de carbone dans une couche de SiC est plus faible que le nombre requis pour former une couche graphique dense. En réalité, une couche de graphène ne peut être formée qu'à partir de 2 ou 3 couches de SiC. Ainsi, les réorganisations structurales nécessaires à la construction des couches graphitiques ne sont possibles qu'à haute

température pour favoriser la mobilité des atomes de carbone. Il a ainsi pu être mis en évidence que la température minimal pour la formation de carbone par décomposition thermique s'élevait à 800°C.

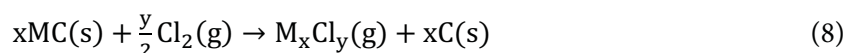
### 2.1.3. Chloration de carbures

La chloration est probablement la méthode d'extraction sélective des atomes métalliques dans un carbure qui a connu le plus vif intérêt ces dernières années pour la formation de CDC. Hutchins fut le premier en 1918 à breveter un procédé de chloration du carbure de silicium pour la synthèse de tétrachlorure de silicium [34]. Celui-ci est basé sur le traitement à hautes températures de carbure de silicium solide mis en contact avec du chlore gazeux selon l'équation :



Ce procédé, légèrement modifié en 1956, a été utilisé jusque dans les années 1970 pour la production industrielle de  $\text{SiCl}_4$  avant qu'il ne soit remplacé par l'utilisation du silicium pur devenu disponible en grande quantité avec les progrès de l'industrie du semi-conducteur. Le carbone généré lors de ce procédé était alors uniquement considéré comme un sous-produit et été éliminé par oxydation. Ce n'est qu'en 1975 que Boehm commença à mettre en évidence la structure de ces carbones synthétisés à partir de TaC et SiC [35] puis fut relayée à la fin des années 90 par les recherches soutenues de Gogotsi et al. et de Janes et al. notamment, qui permirent de mettre en évidence les propriétés uniques des CDC. Le terme de carbone minéral initialement donné aux CDC, trouve sa justification, d'une part, dans la structure de ceux-ci (la chloration conduisant généralement à des carbones poreux hautement divisés) et, d'autre part, par l'absence de résidus organiques comme cela est souvent le cas dans les charbons actifs. Actuellement, grâce notamment à l'expérience industrielle acquise lors de la production de  $\text{SiCl}_4$ , des sociétés principalement à l'initiative d'universitaires, sont apparues pour la production commerciale de CDC par chloration, comme Y-carbon ou Skeleton Technologies.

La plupart des carbures binaires ont été étudiés par chloration et conduisent à la formation d'un chlorure gazeux et de carbone suivant l'équation :



MC est un carbure c'est-à-dire un composé mettant en jeu le carbone avec un ou plusieurs éléments chimiques M d'électronégativité équivalente ou inférieure. Comme il sera présenté par la suite, la nature du carbure initial peut influencer sur les propriétés du carbone après chloration. On distingue principalement 4 familles de carbures binaires :

- les carbures covalents type  $B_4C$  ou  $SiC$  où la liaison entre les 2 atomes est purement covalente.
- Les carbures interstitiels type  $TiC$ ,  $VC$ ,  $WC$  ... où la liaison, partiellement ionique et covalente, induit des propriétés de ces composés similaires aux alliages de métaux. Avec les carbures covalents, on les présente souvent comme des carbures réfractaires en référence à leur haute dureté, leur température de décomposition élevée et leur importante stabilité chimique.
- Les carbures intermédiaires formés avec les métaux de transition des groupes VII et VIII.
- Les carbures ioniques formés avec les éléments des groupes I, II, III et certains lanthanides et actinides.

Un grand nombre de carbures binaires et ternaires ont été étudiés comme précurseur pour la synthèse de CDC : on peut citer notamment  $Al_4C_3$ ,  $B_4C$ ,  $BaC_2$ ,  $CaC_2$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Fe_3C$ ,  $Mo_2C$ ,  $MoC$ ,  $Nb_2C$ ,  $NbC$ ,  $SiC$ ,  $SrC_2$ ,  $Ta_2C$ ,  $TaC$ ,  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$ ,  $TiC$ ,  $VC$ ,  $W_2C$ ,  $WC$  et  $ZrC$  [35-45]. Il a aussi été montré que l'utilisation des mêmes conditions de chloration pouvait permettre la formation de carbone à partir de carbonitrides, de composites carbure/nitride comme  $ZrC/ZrN$  et  $SiC/Si_3N_4$  ou de ferrocènes comme  $(Fe(C_5H_5)_2)$ .

Étant donné la grande variété de carbures précurseurs possibles au CDC par chloration, la nomenclature MC-CDC sera employée par la suite pour désigner un carbone CDC issu du carbure précurseur MC.

### 2.1.3.1. Etudes thermodynamiques et cinétiques de la chloration des carbures

Des études thermodynamiques, basées sur une minimisation de l'énergie de Gibbs du système chimique à l'équilibre, portant sur la chloration de  $SiC$  [10], de  $TiC$  [26] ou  $ZrC$  [46] notamment, ont permis de mettre en lumière les paramètres clés contrôlant cette réaction d'halogénéation. Il est apparu que le principal paramètre favorisant la formation de carbone est la température de synthèse, et dans une moindre mesure le rapport chlore/carbure. À travers

l'exemple de la chloration du carbure de silicium présenté en figure 13 représentatif du comportement de tous les carbures binaires, il a été montré que la possibilité de formation de carbone n'est quasiment pas contrôlée par la stœchiométrie en chlore gazeux en interaction avec le carbure.

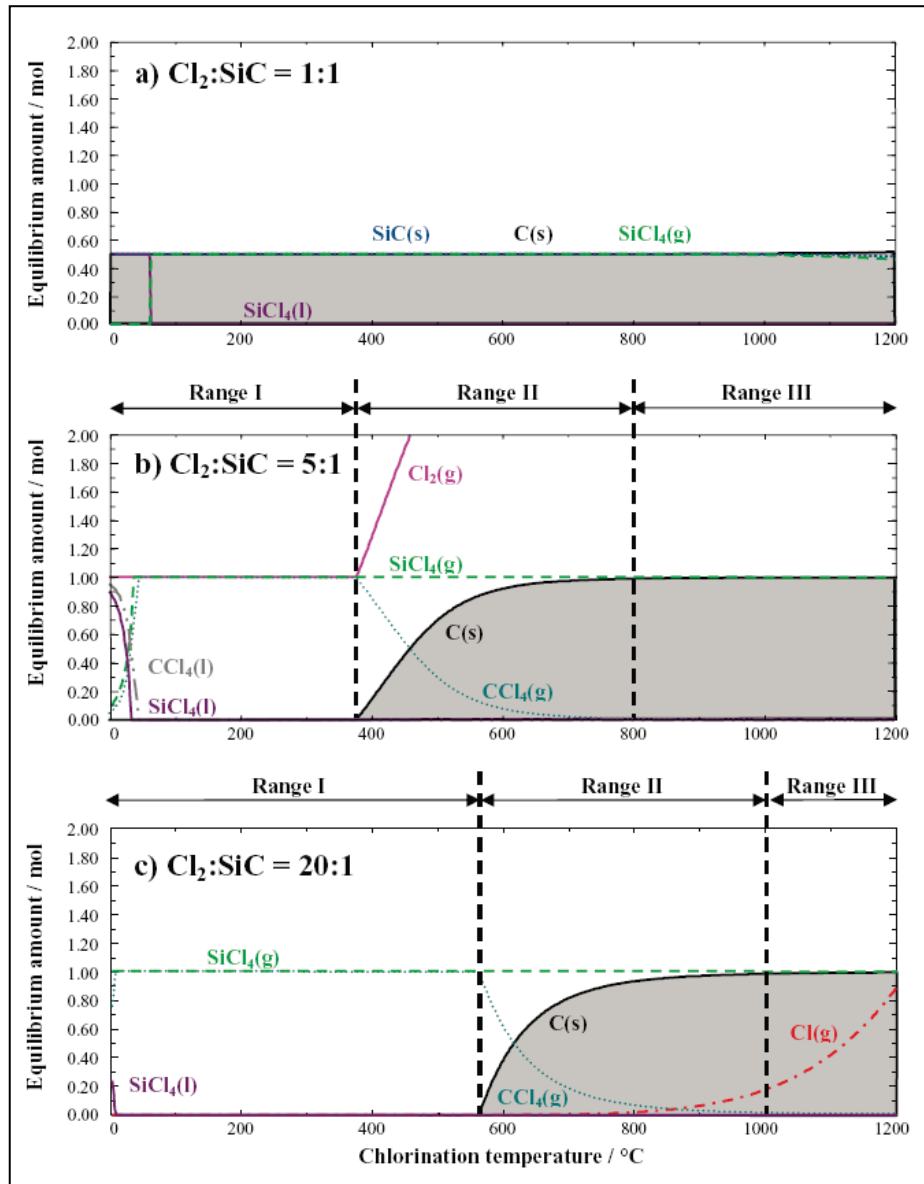


Figure 13 : Calculs thermodynamiques de la chloration de SiC suivant différents rapports Chlore/SiC : 1:1 (a), 5:1 (b) et 20:1 (c)

On peut différencier 3 gammes de températures de réaction. Pour les basses températures, ces calculs ne semblent pas prédire la présence de CDC à cause de la stabilité privilégiée de  $\text{CCl}_4$ . L'augmentation de la température conduit à la formation conjointe de CDC et de  $\text{CCl}_4$ . Aux hautes températures (800-1000°C dans le cas de SiC), le carbone demeure le seul produit solide de réaction. Il convient néanmoins d'apporter une nuance quant à l'effet de la

stœchiométrie chlore/carbure sur la réaction : en effet, on peut noter que l'augmentation de la quantité de chlore en interaction avec le carbure conduit à un déplacement de la stabilité de la phase carbonée solide vers les hautes températures. À l'inverse, un faible rapport stœchiométrique peut abaisser significativement les températures requises pour la formation de carbone mais il a été montré expérimentalement qu'une quantité importante de carbure résiduel persistait, symbolisant un fort ralentissement des cinétiques de réaction par chloration pour des températures généralement inférieures à 400°C [47].

Bien évidemment, ces calculs thermodynamiques rendent compte de la formation de CDC uniquement en conditions d'équilibre dans un système fermé. Or, la synthèse de CDC par chloration est menée dans toutes les études par l'utilisation d'un flux continu de chlore dans un système ouvert. Ceci semble avoir pour effet de dévier les conditions de formation optimales du carbone par rapport aux calculs thermodynamiques vers des températures et des rapports chlore/carbure légèrement plus modérés.

Étant donné que la chloration permet aisément la synthèse de carbone à haute température, des études cinétiques ont pu être entreprises sur la vitesse de transformation du carbure en carbone. Il a notamment été montré que la formation de films poreux de CDC d'approximativement 50 à 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur suivait une loi cinétique linéaire. Ceci a été en partie expliqué grâce à la haute porosité que possèdent les CDC (paragraphe 2.1.3.2), constitués le plus souvent par un réseau d'ultramicropores, qui permet la diffusion des chlorures gazeux en dehors des couches carbonées néoformées. Ainsi, il a été confirmé expérimentalement que toutes les morphologies de carbures précurseurs, qu'elles soient fibre, film ou poudre, pouvaient permettre la conversion totale du carbure en CDC. Néanmoins, la cinétique de formation de la couche carbonée est ralentie au-delà de 100  $\mu\text{m}$ , à cause principalement du déficit de pression locale en chlore au niveau du carbure non encore converti. Ceci est induit par la plus grande difficulté de diffusion du chlore à l'intérieur de la couche carbonée d'épaisseur grandissante avec la conversion [48]. De plus, ces travaux d'Orekhov et al. ont démontré que la vitesse du flux de gaz impactait fortement la vitesse de conversion de ZrC en carbone : il a été montré que pour des vitesses de flux inférieures à 6  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , la vitesse de conversion était divisée par 2. Ces valeurs sont bien entendues largement dépendantes de l'appareillage utilisé pour la chloration ainsi que de la compacité du carbure initial. En outre, des travaux [49] portant sur la détermination de l'énergie d'activation de la formation des CDC ont permis de comprendre l'influence de la température sur le taux de conversion : à température élevée, de basses énergies d'activation ont été déterminées

symbolisant un contrôle de l'avancement de la réaction par sa cinétique, alors qu'à plus basses températures, des valeurs de l'ordre de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  sont rapportées, typiques de processus contrôlés par diffusion. Tous ces travaux mettent en évidence le contrôle précis sur l'épaisseur de la couche de CDC formée, une fois les paramètres température et cinétique de conversion établis.

### **2.1.3.2. Porosité modulable des CDC**

Boehm fut le premier à mettre en évidence le caractère microporeux des CDC synthétisés à partir de TaC et SiC [35]. Les études qui ont fait suite à ces travaux sur d'autres carbures précurseurs [26] ont confirmé que les CDC possédaient en général des isothermes de type I selon la classification de Brunauer, relatif à des carbones microporeux ayant une taille de pore inférieure à 2 nm et de hautes surfaces spécifiques pouvant aller jusqu'à  $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Mais, l'intérêt majeur des CDC réside dans la modulation de la distribution poreuse rendue possible notamment par la sélection du carbure précurseur, par la variation de la température de synthèse qui influe sur l'ordre nanotextural ainsi que par l'emploi de post-traitements. Ainsi ce procédé de chloration de carbure permet l'obtention aussi bien de carbones microporeux que mésoporeux et permet une modulation fine de la distribution ultramicroporeuse souvent prépondérante dans les applications mettant en jeu des processus de diffusion comme dans les condensateurs à double couche électrochimique [50].

L'utilisation de différents carbures pour la synthèse de CDC octroie différentes distributions spatiales des atomes de carbone dans le précurseur, offrant ainsi un degré de liberté supplémentaire pour moduler les propriétés du carbone formé comparativement aux méthodes classiques d'obtention de carbone poreux. Bien que la transformation ne soit pas parfaitement conformationnelle comme il a été souligné par simulations Monte-Carlo [51], des différences notables de distributions poreuses obtenues par adsorption de gaz sont observées comme le montre la figure 14 pour  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et SiC.

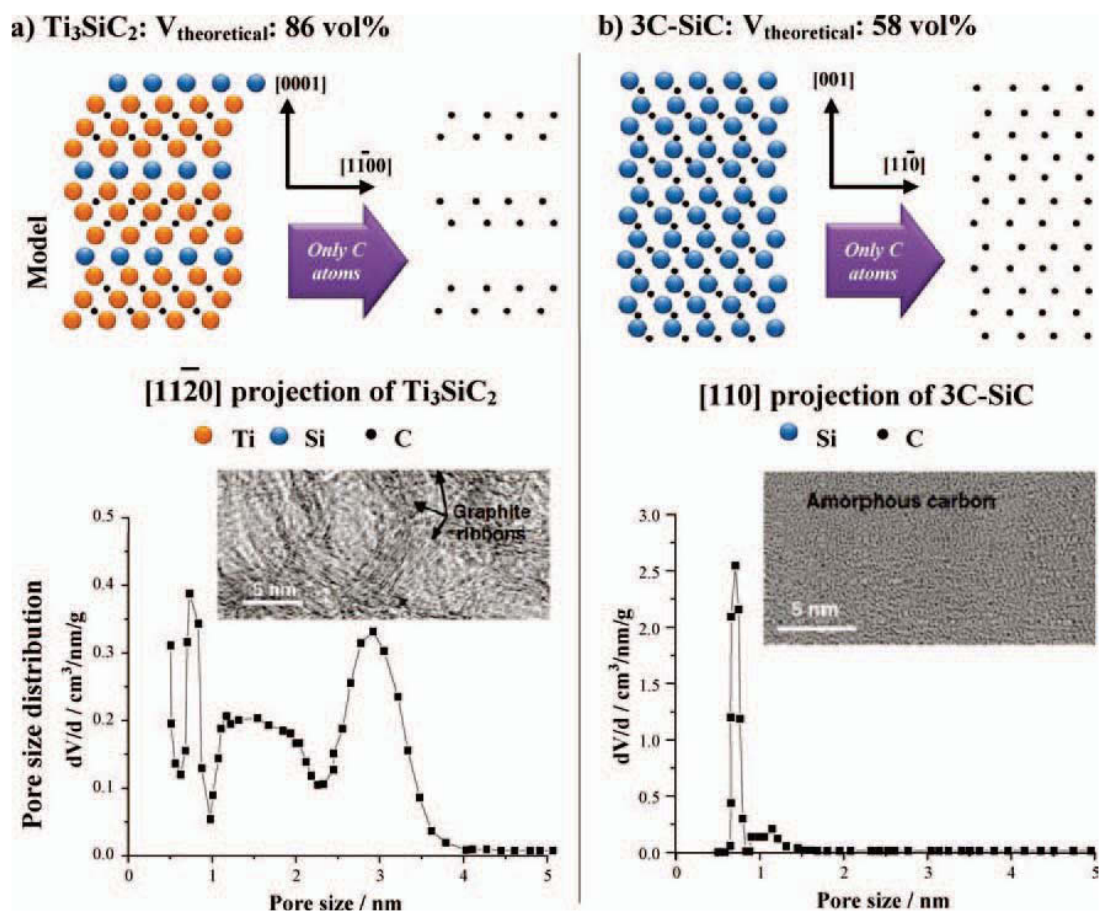


Figure 14 : Projection du plan [1120] et [110] de la structure cristallographique de (a) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et (b) 3C-SiC respectivement avant et après élimination des hétéroatomes et distributions poreuses associées par NLDFT [26]

Généralement, les carbures possédant une maille cristalline de haute symétrie type cubique (comme TiC, VC, ZrC ou SiC) vont générer un carbone avec une distribution de taille de pores très monodisperse (la dispersion observée est généralement de l'ordre de 0,5 à 1 nm pour les températures de chloration les plus basses). Quant aux carbures comme B<sub>4</sub>C ou Mo<sub>2</sub>C, dont la structure est décrite dans des mailles respectivement rhomboédrique et orthorhombique, ils vont engendrer des distributions poreuses du carbone beaucoup plus larges, à cause de la non-uniformité des atomes de carbone dans la maille de carbure initial.

L'augmentation de la température de chloration conduit systématiquement à une augmentation de la taille des pores, principalement due à la réorganisation et à la plus haute mobilité des atomes de carbone. Le contrôle de la température permet ainsi de moduler la taille des pores avec une précision en dessous de l'angström comme le présente la figure 15 :



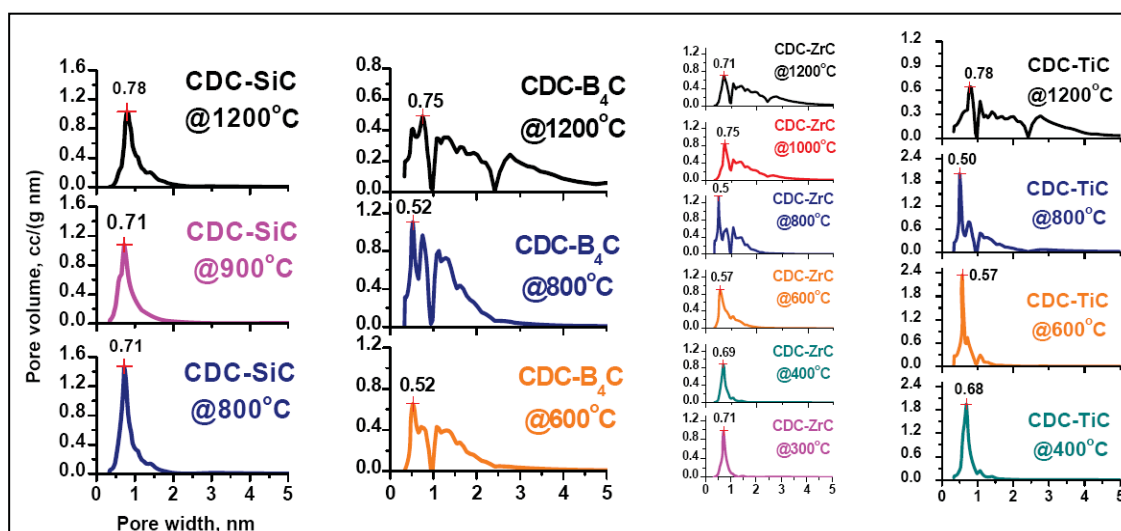


Figure 15 : Evolution de la distribution poreuse de différents CDC avec la température de chloration[26]

Si la surface spécifique est aussi conditionnée par le carbure précurseur et la température, elle dépend néanmoins de la morphologie du précurseur utilisé : l'utilisation de carbures en poudre nanométriques permet l'obtention de surface spécifique de l'ordre de  $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  alors que les formes mésostructurées de carbures comme les biomorphiques génèrent des surfaces spécifiques moins importantes [52]. De plus, il a été observé que la surface spécifique maximale était atteinte pour des températures de chloration intermédiaires : à basse température, les pores sont préférentiellement obstrués par les chlorures résiduels alors qu'à hautes températures, des phénomènes de graphitisation entraînent une coalescence des micropores.

On peut ainsi constater qu'une très grande modularité est possible sur la porosité des CDC en faisant varier le carbure précurseur, les températures de chloration, ou la morphologie du carbure initial.

### 2.1.3.3. Microstructure

Comme il a été vu au paragraphe précédent, la distribution poreuse et la surface spécifique des CDC dépendent principalement du carbure précurseur et des températures de chloration. La structure de ses carbones est aussi largement conditionnée par ces paramètres. Des travaux corrélant observations réalisées en microscopie électronique à transmission et calculs théoriques par simulations en Reverse Monte-Carlo et dynamique moléculaire ont permis de mettre en évidence l'évolution structurale du CDC obtenu par chloration de TiC à



différentes températures [53]. À basse température, le carbone formé est amorphe et hautement divisé. Avec l'augmentation de la température, il apparaît une évolution constante de l'organisation structurale, avec à partir de 1000°C, une structuration très largement dominée par du carbone graphitique non planaire. Cette organisation structurale induit une coalescence d'une partie du réseau poreux et donc une réduction de la surface spécifique déjà observée par adsorption. Des modèles théoriques plus complexes sont néanmoins requis pour comprendre la désorganisation de ces carbones poreux, en prenant notamment en compte les groupements terminaux de surface. La taille de particules influe également sur la propension à former des structures organisées : les plus fines particules mènent, à cause de leur plus haute réactivité, à des carbones nettement plus désorganisés que leurs homologues issus de carbures massifs [54].

Les CDC sont généralement considérées comme des carbones uniquement amorphes et hautement désorganisés lorsqu'ils sont produits à basse température et graphitiques lorsque les températures de chloration sont plus élevées. Néanmoins une grande variété de nanostructures a pu être observée dans les CDC : plusieurs études en microscopie électronique à transmission ont permis d'identifier des structures type oignons (formés de structures graphitiques concentriques), des nanodiamants, des nanotubes, des structures type barils ou encore des fullerènes. Le choix du mélange gazeux réactionnel semble influencer fortement la structuration du carbone formé : l'addition d'hydrogène dans le mélange réactionnel classique Ar-Cl<sub>2</sub> permet la formation partielle de nanodiamants en favorisant la stabilisation de C sp<sup>3</sup> par saturation des liaisons pendantes formées durant l'extraction des atomes de silicium, à partir de monocristaux de 3C-SiC. La formation de nanodiamants a aussi pu être observée dans des atmosphères réactives sans hydrogène pour différents carbures comme SiC, TiC et ZrC [55]. Des nanotubes de carbone ont aussi pu être observés dès 1972 dans SiC-CDC, ce qui pourrait représenter une des premières observations des nanotubes. Ceux-ci ont aussi été plus tard rapportés par d'autres études sur SiC-CDC [56].

Néanmoins les mécanismes, gouvernant la croissance de cette variété de nanostructures durant la chloration de carbures, ne sont pas encore clairement identifiés. La présence d'impuretés dans le carbure initial comme des particules de fer [57] pourrait être associée à leurs formations.

#### **2.1.3.4. Post-traitement d'hydrogénation**

Un autre paramètre important qui est utilisé pour moduler la nanostructure des CDC est l'utilisation de post-traitements. De manière courante, un traitement par hydrogénation est mené après chloration à une température souvent égale ou inférieure à la température de synthèse de CDC, afin d'éliminer le chlore résiduel physisorbé dans la porosité ainsi que les chlorures. Il a été montré que plus de 40% massique de chlore résiduel pouvaient être présent dans le carbone formé après chloration de  $Ti_3SiC_2$  et refroidissement en maintenant un flux de chlore. Les post-traitements ont comme intérêt majeur de libérer les pores bouchés et ainsi d'augmenter les surfaces spécifiques correspondantes. Différents gaz sont utilisés dans ce but : si le traitement thermique sous argon ne semble pas permettre l'élimination complète du chlore physisorbé, les traitements sous hydrogène ou ammoniacque sont nettement plus efficaces [58]. Il semble permettre l'élimination du chlore par formation de HCl. Néanmoins il a pu être montré que l'utilisation de ces deux derniers gaz pouvait engendrer des modifications structurales du carbone, notamment une organisation graphitique supérieure.

### **2.2. Principales applications des CDC**

Etant donné la grande variété de structuration que présentent les CDC, des applications potentielles variées ont été envisagées. En particulier, les CDC sont des adsorbants sélectifs très efficaces pour un grand nombre de molécules en raison de leur porosité qui peut être modifiable à façon. Ils peuvent par exemple être intéressants pour des applications de purification de gaz rares [59] ou d'élimination de toxines et de cytokines dans le sang humain [60, 61]. Mais les applications qui font l'objet du plus grand nombre de recherches sont principalement dans le domaine du stockage d'énergie, du stockage de gaz et de la tribologie.

#### **2.2.1. Matériau d'électrode de supercondensateurs**

Ces dernières années voient un effort marqué de la communauté scientifique à développer des systèmes électrochimiques toujours plus performants, sous-tendus par les problématiques de transport électrique et d'électronique portable.

Les supercondensateurs sont probablement l'une des solutions privilégiées en raison de la forte puissance disponible, mais certaines évolutions restent nécessaires quant à l'énergie stockée (relative à la capacité) pour qu'ils soient employés massivement. Les performances des

supercondensateurs étant en grande partie conditionnées par la structure du matériau d'électrodes et plus particulièrement par sa porosité, les CDC ont ainsi été étudiés en tant que nouveaux matériaux d'électrodes dans ses systèmes électrochimiques, en regard de leur structuration poreuse modulable. Les différences observées sur le volume poreux, la distribution poreuse ou la structure des CDC obtenus à partir de différents carbures influent significativement sur les valeurs de capacité obtenues [62]. Des capacités gravimétriques de 190 et 150  $\text{F.g}^{-1}$  ont été rapportées pour ZrC-CDC et TiC-CDC respectivement, dans 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [63]. Dans un électrolyte aqueux de type 1M KOH, le CDC issu de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  possède une capacité supérieure (260  $\text{F.g}^{-1}$ ) à SiC-CDC (200  $\text{F.g}^{-1}$ ). L'utilisation d'électrolytes organiques comme le tétraéthylammonium-tétrafluoroborate ( $\text{TEA-BF}_4$ ) permet d'obtenir des performances de 140  $\text{F.g}^{-1}$ , 75  $\text{F.g}^{-1}$  et 120  $\text{F.g}^{-1}$  pour les CDC issus de TiC [50],  $\text{B}_4\text{C}$ , et SiC respectivement dans des gammes de tension d'utilisation plus importantes que les électrolytes aqueux. Il a même été rapporté par Portet et al. des capacités supérieures à 180  $\text{F.g}^{-1}$  dans le cas de TiC-CDC activés par KOH pour le même électrolyte organique [64].

Outre le fait que les CDC présentent des performances intrinsèques très intéressantes, ils ont aussi permis des avancées majeures dans la compréhension des phénomènes capacitifs de stockage des charges dans les carbones poreux. Les travaux de Chmiola et al. [63] ont révélé une augmentation des capacités gravimétriques et volumétriques pour des températures de chloration modérées alors que la surface spécifique était plus faible que celle de CDC obtenus à plus hautes températures. Avant ces travaux, il était traditionnellement acquis qu'une baisse de capacité était liée à l'inaccessibilité des ions de l'électrolyte aux micropores les plus étroits. Ces travaux, portant sur des TiC-CDC ayant une taille de pores comprise entre 0,7 et 1,1 nm, ont montré que le cortège de solvatation des ions de l'électrolyte pouvait être partiellement ou complètement éliminé pour permettre la pénétration de ces ions dans les micropores et donc favoriser la capacité. Par la suite, il a été confirmé que la capacité maximale est atteinte lorsque la taille des pores du carbone est très légèrement supérieure à la taille de l'ion désolvaté.

Différentes approches sont utilisées pour la mise en forme des électrodes de CDC en vue de leur utilisation commerciale. Souvent, le carbone est mis en forme avec un liant tel que le PTFE ou le PVDF (polyfluorure de vinylidène  $-(\text{CH}_2\text{F}_2)_n-$ ) pour former des films minces de quelques centaines de microns d'épaisseur environ comme c'est le cas avec les charbons actifs. Cette méthode a pour désavantage de générer un volume interparticulaire non négligeable entre le liant et le carbone (initialement sous forme de poudre) qui ne contribue pas à la capacité. Étant donné que la capacité volumétrique est tout aussi importante à considérer que

la capacité gravimétrique dans le cas d'une application commerciale, une nouvelle approche de construction de l'électrode d'un supercondensateur a été développée à partir du procédé CDC. Elle consiste en la réalisation de films monolithiques de CDC recouverts de collecteurs en or formant des micro-supercondensateurs possédant des capacités volumétriques importantes de  $180 \text{ F.cm}^{-3}$  dans l'électrolyte TEA- $\text{BF}_4$ . Ceci pourrait permettre la fabrication de supercondensateurs intégrés à des puces de silicium dans le domaine de la micro-électronique [65].

### 2.2.2. Stockage de gaz (hydrogène, méthane)

Le stockage réversible de gaz est un des paramètres demeurant limitant pour le développement majeur de certaines technologies comme les piles à combustible. Le stockage d'hydrogène liquide ou gazeux sous pression reste inadapté pour bon nombre d'applications à cause des moyens techniques requis pour de faibles capacités gravimétriques. Des matériaux présentant de hautes capacités de physisorption dans des conditions de températures modérées ont donc été recherchés comme moyen de stockage plus efficace.

Les CDC peuvent être optimisés pour absorber une grande quantité de méthane. Il a été rapporté par Gogotsi et al. des capacités d'adsorption de  $40 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  dans des conditions normales de température et de pression pour SiC-CDC traité à  $1200^\circ\text{C}$  par chloration alors que la capacité d'adsorption des  $\text{B}_4\text{C}$ -CDC n'est que de  $10 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  dans les mêmes conditions [66]. Les performances d'adsorption des CDC dépassent souvent celles des charbons actifs commerciaux qui ne présentent que 2,8 %m (pourcentages massiques) en capacité de stockage du méthane à température et pression ambiantes. Les travaux de Yeon et al. [67] ont permis d'augmenter significativement la capacité gravimétrique de TiC-CDC par activation sous  $\text{CO}_2$  ou KOH : les carbones ex TiC, activés sous  $\text{CO}_2$  à  $975^\circ\text{C}$  pendant 2h et présentant ainsi une surface spécifique de l'ordre de  $3300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , stockent jusqu'à 18,5 %m de  $\text{H}_2$  à  $25^\circ\text{C}$  et 60 bars (16 %m à 35 bars). Sans activation, ces carbones ne permettent l'adsorption que de 14 %m.

Les premières études de Gordeev et al. sur le stockage de l'hydrogène par les CDC ont montré que l'hydrogène pouvait être chimisorbé dans les SiC-CDC à des températures comprises entre  $300$  et  $600^\circ\text{C}$  et désorbé entre  $400$  et  $1200^\circ\text{C}$  [68]. D'autres travaux ont rapporté que la physisorption d'hydrogène était possible à basse température pour SiC- et  $\text{Al}_4\text{C}_3$ -CDC avec des valeurs de 1 %m à  $-78^\circ\text{C}$  et 2 %m à  $-196^\circ\text{C}$  [59]. Par la suite, Yushin et al. ont étudié l'impact de la taille des pores sur l'adsorption d'hydrogène à  $-196^\circ\text{C}$  par les CDC

issus de TiC, ZrC, B<sub>4</sub>C et SiC [69]. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les TiC-CDC post-traités préalablement par traitement thermique sous H<sub>2</sub> : une capacité massique de 3 %m à -196°C et 1 atm a ainsi pu être déterminée pour ce matériau, ce qui représente une augmentation de capacité de 75% par rapport au même matériau sans post-traitement.

### 2.2.3. Propriétés tribologiques des CDC

Il est très fréquent de rencontrer les carbures dans les applications de contact par glissement comme dans le domaine de l'usinage, en raison de leur haute résistance à l'arrachement, de leur dureté et de leur stabilité chimique. Afin de diminuer leur coefficient de frottement principalement sous air, il a été envisagé de déposer un film carboné à leur surface notamment dans le cas de SiC. L'utilisation du procédé CDC pour la transformation des couches superficielles de SiC en CDC permet d'une part d'abaisser significativement le coefficient de frottement et, d'autre part, d'obtenir une interface SiC/C quasi idéale en termes d'adhésion. De par son caractère lubrifiant solide intégré directement au matériau, le procédé CDC pourrait être une alternative envisageable dans le cas des carbures au dépôt à posteriori de lubrifiant solide classique par pulvérisation comme les bisulfures. La chloration partielle à 1000°C de massifs de SiC conduit à la réduction du coefficient de friction jusqu'à des valeurs inférieures à 0,2 en conditions humides (air) et même jusqu'à 0,07 sous atmosphère contrôlée [70-72]. Ce comportement est différent du graphite et des autres carbones sp<sup>2</sup> qui nécessitent la présence de vapeur d'eau pour la lubrification et la durabilité. Les propriétés tribologiques des CDC à la fois sous atmosphère humide et sèche ont été expliquées par la présence de nanostructures de carbone, d'eau adsorbée dans les micropores et de la saturation des liaisons pendantes par de l'hydrogène lorsqu'un post-traitement a été effectué. Les CDC ont aussi été utilisés comme couches sacrificielles pour la lubrification sur des matériaux revêtus de BN ou d'Al-O-N (qui présentent une résistance à l'oxydation supérieure aux CDC).

### 2.3. Vers une nouvelle méthode de formation des CDC : la fluoration

Si de très nombreux travaux ont porté sur l'étude de la chloration de carbure en vue de former un carbone, la littérature sur l'utilisation de la fluoration comme agent d'extraction est très limitée. Quelques travaux, réalisés dans les années 60, relatent de l'utilisation du fluor sous forme moléculaire ou issu de la décomposition d'un agent fluorant. C'est notamment le cas des travaux de Schumb et al. [73] qui ont permis de montrer que certains carbures (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>,

TiC, SiC, B<sub>4</sub>C, UC<sub>2</sub>, WC, CaC<sub>2</sub>) pouvaient être dégradés sous fluor moléculaire ou par décomposition thermique de CoF<sub>3</sub>. Néanmoins aucune preuve formelle n'a pu être avancée sur la possibilité de former du carbone solide. Les travaux de Kuriakose et al. [74, 75] ont rapporté la possibilité de formation de fluorures de zirconium et d'hafnium de hautes puretés par fluoration de ZrC et HfC. Il a pu être établi qu'une relation proportionnelle existait entre la pression partielle de fluor gazeux et la cinétique de dégradation de ZrC. Ils ont pu, en outre, calculer une énergie d'activation de 92 kJ.mol<sup>-1</sup> pour la fluoration de ces deux carbures dans la gamme de température 300-900°C.

En fait, le réel enjeu réside dans la stabilisation du carbone et l'absence de sa dégradation sous forme de carbones fluorés gazeux ou pire sous forme solides constituant alors un polluant de la phase carbonée initiale. Pour bien comprendre les difficultés de cette nouvelle méthode d'halogénéation des carbures pour l'obtention de carbone, les méthodes de synthèse de carbones fluorés solides doivent être abordées.

### 2.3.1. Réactivité du fluor vis-à-vis du carbone

Le gaz de fluor moléculaire F<sub>2</sub> fut découvert en 1771 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele et le chimiste français Henri Moissan l'isola par électrolyse en 1886. F<sub>2</sub> est un gaz plus lourd que l'air, excessivement toxique et agressif. Il donne une couleur jaune pâle à température et pression ambiantes, et possède une odeur caractéristique. Il réagit violemment avec les matières organiques et certaines réactions peuvent être explosives. La manipulation de F<sub>2</sub> demande également un environnement dépourvu d'humidité pour éviter la formation de l'acide fluorhydrique HF.

La fluoration a largement été utilisée comme méthode de fonctionnalisation en particulier en vue de la modification des propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone. Pour ne citer que la propriété la plus évidente du greffage de fluor, un caractère hydrophobe marqué est attendu. De part la réactivité de F<sub>2</sub>, la fluoration s'inscrit dans une fonctionnalisation de type covalente. Pour la même raison, l'utilisation de l'élément fluor donne l'espoir d'obtenir de forts taux de greffage que ce soit sur les parois ou aux extrémités.

L'étude de la fluoration des matériaux carbonés a débutée dans les années 30 avec la préparation de graphites fluorés. Ruff et Bretschneider [76, 77] furent les premiers à synthétiser ces produits en remarquant qu'à un taux de fluoration élevé (CF<sub>0,92</sub>), la couleur du composé passait du noir à grisâtre. Une série d'études a ensuite été réalisée [78-80] impliquant

différentes formes allotropiques du carbone, plus ou moins exotiques, et permettant une meilleure compréhension théorique sur les graphites fluorés [81].

La réactivité des différentes formes allotropiques de carbone vis-à-vis du fluor peut être séparée en trois zones de température  $T_F$  lorsque l'on procède en mode dynamique, i.e. sous flux de fluor gazeux moléculaire pur (figure 16):

- A basse température ( $-10 < T_F < 50^\circ\text{C}$ ) pour les fullerènes  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  et des carbones non cristallisés désordonnés, la fluoration est efficace dès la température ambiante et un taux de fluoration F/C proche de 1 peut même être atteint.
- A température moyenne ( $50 < T_F < 300^\circ\text{C}$ ), les nanotubes monocouches SWCNTs réagissent.
- A haute température ( $T_F > 300^\circ\text{C}$ ), la fluoration des graphites et des nanotubes multicouches CNFs commence à une température supérieure à  $300^\circ\text{C}$  du fait de leur degré élevé de graphitisation ou de l'accessibilité limitée aux tubes internes.

Plus la longueur de cristallites et le taux de carbone  $sp^2$  seront faibles, plus la température de fluoration sera faible. En outre, un développement de la porosité induira une réactivité forte vis-à-vis du fluor.

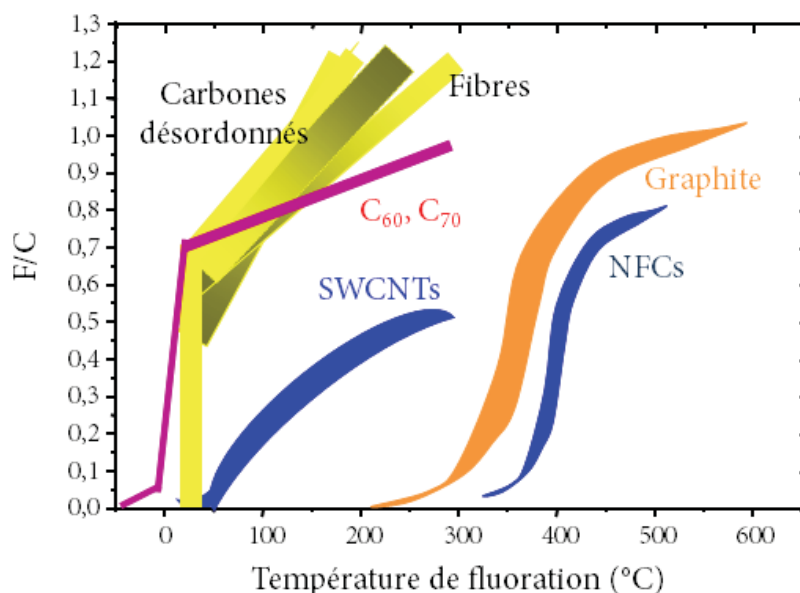


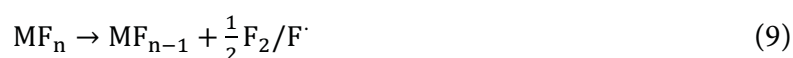
Figure 16 : Evolution du taux de fluoration de différents précurseurs carbonés en fonction de la température de fluoration sous flux de fluor gazeux moléculaire

### 2.3.2. Méthodes de fluoration et versatilité de la liaison C-F

Il existe différents dispositifs de fluoration par interaction d'espèces gazeuses fluorées sur le solide carboné. Trois d'entre eux sont disponibles au laboratoire. Quelles que soient la méthode de fluoration, les interactions gaz-solide seront modulées par les lois de chauffe et de refroidissement du réacteur, le débit des gaz, la température et la pression du milieu réactionnel, la stœchiométrie gaz-solide, la pureté des réactifs et le temps de mise en contact.

La méthode de fluoration des carbones [82, 83] la plus répandue est la fluoration directe ou dynamique procédant sous flux de fluor gazeux en faisant réagir directement une atmosphère de fluor moléculaire pur sur un solide. C'est une méthode de choix pour former de nouveaux composés carbonés fluorés à fort taux de fluor qui est facile à mettre en œuvre à condition de pouvoir stocker des bouteilles de fluor sous 28 bar de pression, d'avoir mis en œuvre un équipement adapté au contact avec le fluor en température. Un des désavantages majeurs restent le mauvais contrôle de la réactivité du fluor moléculaire qui peut dégrader le matériau durant la fluoration. A haute température, sur des carbones divisés, fluoration et hyperfluoration, c'est-à-dire formation de carbones volatiles type  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$  entrent en compétition.

Une alternative à la dégradation est la méthode de fluoration par décomposition d'un agent fluorant solide, tel que  $TbF_4$  [84] ou  $XeF_2$ , a été utilisée pour la fluoration des fullerènes [85]. Les produits requis sont formés par le chauffage d'un agent fluorant et du produit de départ dans une gamme de températures caractéristique de chaque système, l'idée étant d'ajuster le choix du fluorure possédant une température de décomposition proche de la température de fluoration de la cible [86] selon l'équation générale :



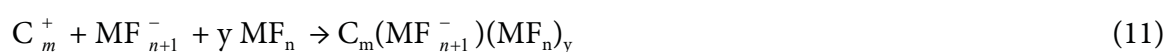
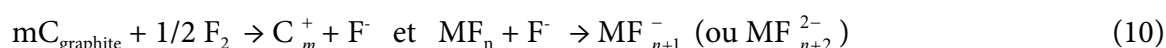
Les fluorures potentiellement candidats sont souvent des composés de fluorures d'élément à leur plus haut degré d'oxydation. Le pouvoir fluorant de ces fluorures dépend du métal, selon un classement établi par Goryunkov et al. pour la fluoration des  $C_{60}$  [87]. Cette méthode a fait l'objet de récents travaux pour la fluoration de nanofibres de carbone ou de nanocônes de carbone via la décomposition thermique de  $TbF_4$  et a permis de synthétiser des composés carbonés fluorés avec des défauts structuraux en quantité plus faible que par la méthode classique par voir directe. Cette méthode de fluoration est plus facile à mettre en œuvre que la méthode directe car la gestion des fluorures solides est plus aisée que  $F_2$ . Cependant  $F_2$  reste



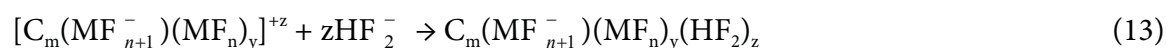
nécessaire pour la régénération du fluorure solide décomposé pour leur réutilisation dans le procédé.

Une dernière méthode est la fluoration catalytique qui permet un abaissement significatif (de l'ordre de 600°C) des températures de fluoration. Elle procède par intercalation/desintercalation d'un fluorure inorganique spécifique  $MF_n$  ( $IF_5$ ,  $IF_7$ ,  $BrF_5$ ,  $ReF_6$ ,  $ClF_3$ ,  $WF_6$ ,  $MoF_6$ ,  $BF_3$ ) en mélange avec du fluorure d'hydrogène anhydre et du fluor gazeux. Le mécanisme proposé, qui se déroule en plusieurs étapes, est alors le suivant [88]:

- L'intercalation de  $MF_n$  par oxydation par le fluor :



- Intercalation de HF (réoxydation par  $F_2$ ) :



- Désintercalation de  $MF_n$ -(HF) sous fluor:



La fluoration de composé graphitique est corrélée à l'acidité de Lewis du fluorure  $MF_n$  et à l'interaction entre HF et  $MF_n$ . Le taux de fluoration le plus élevé ( $F/C = 1,03$ ) a été obtenu sur du graphite en utilisant  $IF_5$  comme catalyseur qui est considéré comme un acide de Lewis légèrement plus faible que HF à température ambiante [82, 86, 89, 90]. Cette méthode reste difficile à mettre en œuvre. Elle permet cependant de rendre compte du fait que dès la température ambiante, la fluoration du carbone peut avoir lieu même sur des composés hautement graphitisés.

La force des interactions entre le carbone et le fluor peut varier dans de larges proportions contrairement aux composés carbone/hydrogène (C/H), dans lesquels la liaison C-H est purement covalente. Il s'agit d'une interaction faible dans le cas de l'adsorption du fluor à la surface du matériau carboné, ou au contraire, quand la réaction se produit à haute température sous fluor gazeux, la liaison sera forte, c'est-à-dire covalente. Ainsi, la nature des liaisons peut prendre un caractère covalent, « semi-ionique » ou ionique et être modulée par la méthode de fluoration mise en œuvre. Il est important de disposer des techniques de caractérisation adaptées. La liste suivante présente les plus utilisées.

- *La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)* est sans doute la méthode la plus simple à mettre en œuvre et la plus directe. Cette technique reflète directement les différentes énergies de vibration de la liaison C-F au travers de sa fréquence de vibration  $\nu$ . Cette fréquence de vibration dépend de la nature de la liaison formée lors du processus de fluoration. Une bande observée vers  $1220 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique d'un caractère covalent comme dans le cas d'un graphite fluoré préparé à haute température. Cette fréquence se déplace progressivement vers  $1100 \text{ cm}^{-1}$  quand le caractère covalent s'affaiblit. Cette diminution du nombre d'onde est due à l'hyperconjugaison entre les liaisons C-F et les carbones non-fluorés voisins.
- *La spectroscopie photoélectronique des rayons X (X-ray Photoelectrons Spectroscopy (XPS))* prend en compte l'énergie de dissociation des différents types de liaison, localisée en surface des matériaux analysés. L'analyse peut être réalisée sur les différents éléments, les régions  $C_{1s}$  et  $F_{1s}$  sont sondées. Pour la quantification, des facteurs de sensibilité doivent être affectés à chaque élément, typiquement 1 et 0,25 pour les photoélectrons  $F_{1s}$  et  $C_{1s}$ . L'analyse des spectres demande une déconvolution minutieuse, et toutes les contributions de chaque type de liaison sont assez proches les unes des autres, rendant parfois ambiguë l'interprétation. Un écart important peut être relevé entre le taux de fluoration obtenu par XPS, sondant la surface et le taux global par analyse élémentaire. Cette différence est mise à profit pour mettre en évidence les gradients de fluoration.
- *La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)*, permettant une quantification moyenne dans tout le volume de l'échantillon, est une technique de référence pour l'étude de carbones fluorés. Contrairement à l'XPS, cette technique offre les avantages d'être non destructrice, les contributions des différents types de liaison sont bien séparées, grâce notamment à la technique de rotation à l'angle magique, les effets de couplage dipolaire et de l'anisotropie de déplacement chimique sont moyennés voire annulés dans certains cas.

Contrairement à la diffraction des rayons X (DRX), la RMN du solide reste sensible pour des matériaux non organisés cristallographiquement fournissant des informations multiples sur l'environnement du noyau considéré. Elle est donc une technique bien adaptée pour l'étude des carbones fluorés. La force des interactions entre les noyaux de fluor et de carbone

renseigne sur la nature de la liaison C-F et donc, indirectement, sur l'état d'hybridation des atomes de carbone. Les mesures RMN sont réalisées sur les noyaux  $^{19}\text{F}$  et  $^{13}\text{C}$ , en rotation à l'angle magique (MAS pour Magic Angle Spinning). Cette technique permet de réduire, voire d'annuler les phénomènes de couplage dipolaire qui constitue le phénomène majeur en  $^{19}\text{F}$  ou l'anisotropie de déplacement chimique dans le cas de  $^{13}\text{C}$ . En effet, contrairement à la RMN du liquide, pour laquelle le mouvement moléculaire rapide moyenne les interactions dipolaires et l'anisotropie de déplacement chimique, celles-ci dominent les mécanismes de relaxation nucléaire dans les solides se traduisant par un élargissement et une déformation des spectres. L'échantillon placé dans un rotor est mis en rotation en orientant suivant un angle de  $54,74^\circ$  par rapport au champ magnétique statique  $B_0$ , le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide.

D'après Resing *et al.* [91], le signal en RMN  $^{13}\text{C}$  du graphite pur (carbone  $sp^2$ ) est attendu vers 120 ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Cependant, due à la faible interaction entre les atomes de fluor et les carbones graphitiques possédant une hybridation  $sp^2$ , le déplacement chimique  $\delta$  se situe dans un domaine compris entre 115 et 145 ppm. La grande variété des formes allotropiques de carbone et la nature des interactions C-F font que ce domaine est assez large. Il s'agit d'une interaction faible entre les atomes de C et F, notée C--F. Quand le caractère covalent de la liaison augmente, *i.e.* l'interaction C-F impliquant un atome de carbone hybridé  $sp^3$  est plus forte, le déplacement chimique observé est compris entre 82 et 90 ppm (figure 17). Enfin, les atomes de carbone possédant une hybridation  $sp^3$  de type diamant présente un déplacement chimique proche de 35 ppm. Ils peuvent aussi interagir avec les fluors voisins, ce qui génère un déplacement de leur bande isotrope à 42 ppm. Ce signal est caractéristique de la phase  $(\text{C}_2\text{F})_n$ .

Dans le cas général, lorsque les mesures sont réalisées sur le noyau  $^{19}\text{F}$ , quatre contributions peuvent être enregistrées : les groupements  $\text{CF}_3$  (-78/88 ppm/ $\text{CFCl}_3$ ),  $\text{CF}_2$  (-119/129 ppm), les liaisons C-F covalentes (de -149 ppm pour la covalence affaiblie à -189 ppm dans le cas d'une liaison purement covalente). Le gain en résolution permis par la rotation à l'angle magique permet de séparer les différentes contributions. La gamme de déplacements chimiques est donc large lorsque la mesure est réalisée tant en  $^{19}\text{F}$  ( $\sim -78 \rightarrow -190$  ppm/ $\text{CFCl}_3$ ) qu'en  $^{13}\text{C}$  ( $35 \rightarrow 140$  ppm/TMS).

La figure 17 résume les déplacements chimiques attendus pour les différentes contributions dans le cas du graphite fluoré. Pour les carbones en interaction avec le fluor,  $sp^2$

ou  $sp^3$ , la résonance est décalée vers les plus fortes valeurs de déplacements chimiques par comparaison avec la référence, graphite ou diamant, respectivement.

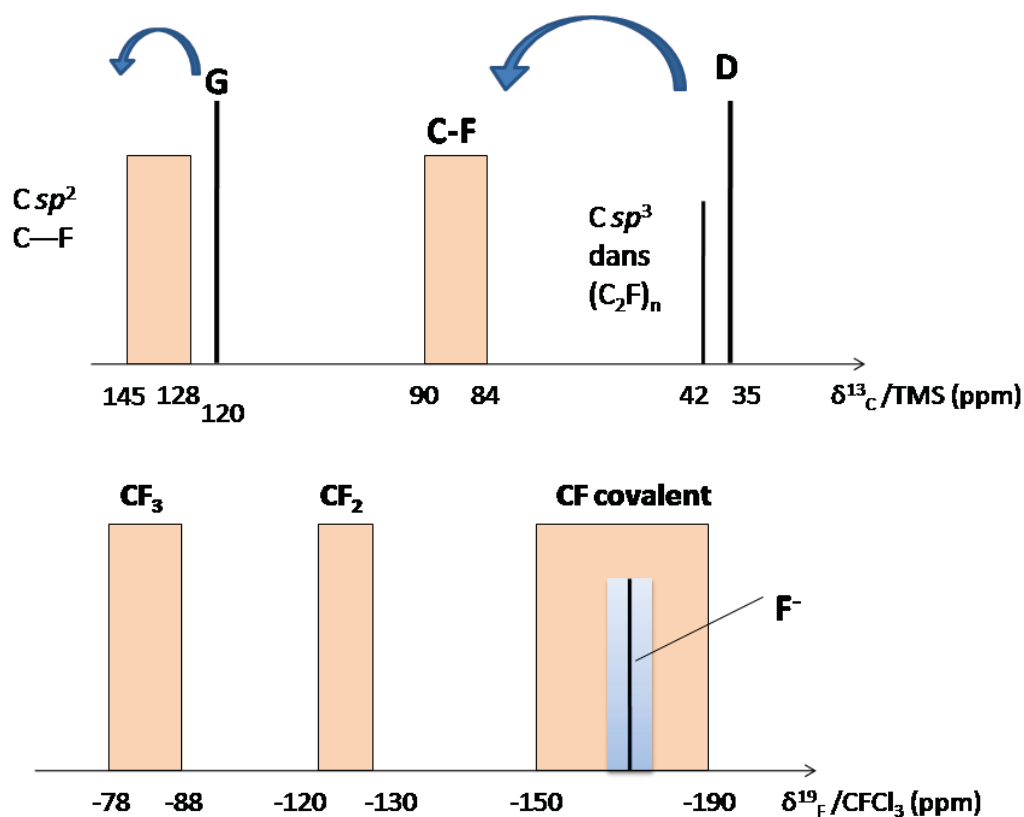


Figure 17 : Déplacements chimiques pour différentes contributions dans le cas du graphite fluoré

A présent, conscient de la réactivité du carbone vis-à-vis du fluor, il convient de s'intéresser à la fluoration de deux carbures particuliers : le carbure de titane et le carbure de silicium. L'étude débutera par le carbure de titane : carbure interstitiel qui s'est révélé être par chloration un des plus étudiés précurseurs au carbone CDC.



## Chapitre 2

# **Fluoration du carbure de titane**



<b>1. Préalable à la fluoration du carbure de titane</b> .....	<b>61</b>
1.1. Simulation thermodynamique du système $\text{TiC}/n\text{F}_2$ .....	61
1.2. Caractéristiques physico-chimiques des réactifs et produits de réaction.....	65
1.2.1. Le carbure de titane $\text{TiC}$ .....	65
1.2.2. Le fluor.....	67
1.2.3. Le trifluorure de titane $\text{TiF}_3$ .....	67
1.2.4. Le tétrafluorure de titane $\text{TiF}_4$ .....	68
1.3. Stratégie de quantification du matériau préparé .....	69
1.3.1. Méthodes de caractérisation du carbone.....	69
1.3.2. Analyse par diffraction des rayons X quantitative .....	70
<b>2. Fluoration dynamique de <math>\text{TiC}</math></b> .....	<b>73</b>
2.1. Mise en œuvre expérimentale .....	74
2.2. Analyses physicochimiques des produits formés .....	77
2.2.1. DRX quantitative.....	77
2.2.2. Résonance magnétique nucléaire .....	82
2.2.3. Spectroscopie Raman.....	84
2.2.4. Morphologie .....	88
2.2.5. Porosimétrie par adsorption d'azote à 77K.....	90
<b>3. Conclusion de la fluoration du carbure de titane</b> .....	<b>94</b>
<b>4. Propriétés des produits issus de la fluoration de <math>\text{TiC}</math> en tant que matériaux d'électrodes de supercondensateurs</b> .....	<b>97</b>
4.1. Introduction aux supercondensateurs.....	97
4.2. Méthodologie de caractérisation électrochimique des CDC .....	102
4.3. Mise en place de l'étude électrochimique et comparaison à des carbones de référence .....	104
4.4. Tests électrochimiques des carbones obtenus par fluoration de $\text{TiC}$ .....	108
4.5. Amélioration du comportement électrochimique des CDC obtenus par fluoration de $\text{TiC}$ .....	111
4.5.1. Effet de la formation conjointe du carbone et du fluorure de titane .....	112
4.5.2. Méthode d'élimination du fluorure de titane .....	113
4.6. Conclusion de l'utilisation des CDC obtenus par fluoration de $\text{TiC}$ en tant que matériaux d'électrode de supercondensateurs .....	115





Le premier objectif de ce travail est de mettre en évidence la possibilité de formation de CDC par fluoration. Aucun des rares travaux qui ont été menés sur ce sujet, notamment ceux de Schumb [73], n'ont confirmé cette hypothèse : les seuls produits de formation constatés par fluoration de carbures sont le fluorure de l'atome métallique engagé dans le carbure initial et des fluorocarbones volatiles dont  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  et  $\text{C}_3\text{F}_8$  principalement (il a été montré que la phase gazeuse générée durant la réaction et analysée par chromatographie en phase gaz à  $180^\circ\text{C}$  contenait 86, 11 et 3% molaire de  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  et  $\text{C}_3\text{F}_8$  respectivement). Les températures de synthèse employées dans ces études s'élevaient au minimum à  $400^\circ\text{C}$  [74, 75]. Comme il sera vu à travers ce chapitre, ces températures de synthèse, conjointement avec le caractère fortement oxydant du fluor vis-à-vis du carbone, ne pouvaient conduire à la stabilisation de carbone non fluoré.

Notre démarche a donc consisté à évaluer par approche thermodynamique les conditions de synthèse favorable à l'obtention de carbone par fluoration à partir de différents carbures covalents, interstitiels ou ioniques tels que le carbure de silicium, le carbure de titane ou le carbure de calcium, respectivement. L'utilisation d'un logiciel de simulation thermodynamique de systèmes chimiques à l'équilibre a permis de révéler les principaux produits de réaction dont les principales propriétés seront présentées. Le carbure de titane s'est révélé être un cas intéressant de par la formation à basse température d'un fluorure solide et d'un fluorure gazeux à plus haute température. Il a donc été choisi de se focaliser en premier lieu sur la fluoration de ce carbure. Dans un premier temps, une étude de stabilité thermodynamique a permis de mettre en place les conditions de synthèse de la fluoration dynamique. Des matériaux au degré d'avancement différent ont ainsi été obtenus et caractérisés en termes de structure et de texture.

## **1. Préalable à la fluoration du carbure de titane**

### **1.1. Simulation thermodynamique du système $\text{TiC}/n\text{F}_2$**

Afin de pouvoir orienter les conditions expérimentales de fluoration à mener par la suite, des simulations thermodynamiques par le logiciel Factsage ont été réalisées sur le système  $\text{TiC}-n\text{F}_2$  ( $n$  étant le nombre de moles de fluor gazeux en équilibre avec 1 mole de  $\text{TiC}$  solide). Ce logiciel procède par minimisation de l'énergie de Gibbs en faisant intervenir un algorithme de résolution des phases thermodynamiquement stables à l'équilibre d'un système chimique.

Pour les calculs, le système est considéré comme fermé et, étant donné le dispositif expérimental de fluoration à notre disposition, la pression totale est fixée de manière constante à une atmosphère. La phase solide est traitée comme un mélange de produits ayant pour activité l'unité et la phase gazeuse comme un mélange de gaz idéaux. Il convient de noter ici, que la pertinence des résultats obtenus par cette méthode est très largement conditionnée par les données thermodynamiques, disponibles au sein de la base de données, des produits formés ou susceptibles de se former à partir du système chimique considéré. En particulier, la base de données à notre disposition intègre les données relatives aux fluorures de carbone gazeux mais pas celles des fluorures de carbone solides. Des écarts entre ces simulations et la réalité expérimentale pourront donc survenir. L'intérêt premier de ces simulations est d'identifier les paramètres clés qui vont conditionner la formation de carbone.

Le fluor moléculaire gazeux, de par son fort pouvoir oxydant, a généralement tendance à former des fluorures où l'hétéroatome est à son plus haut degré d'oxydation. Le plus haut degré d'oxydation du titane étant +IV, il a dans un premier temps été choisi de réaliser la simulation du système  $\text{TiC}-2\text{F}_2$  dans la gamme de température  $0-800^\circ\text{C}$  comme présenté en figure 18. le couple stoechiométrie-température a ensuite été modulé, celui-ci étant le couple de paramètres clés de la réactivité sous fluor.

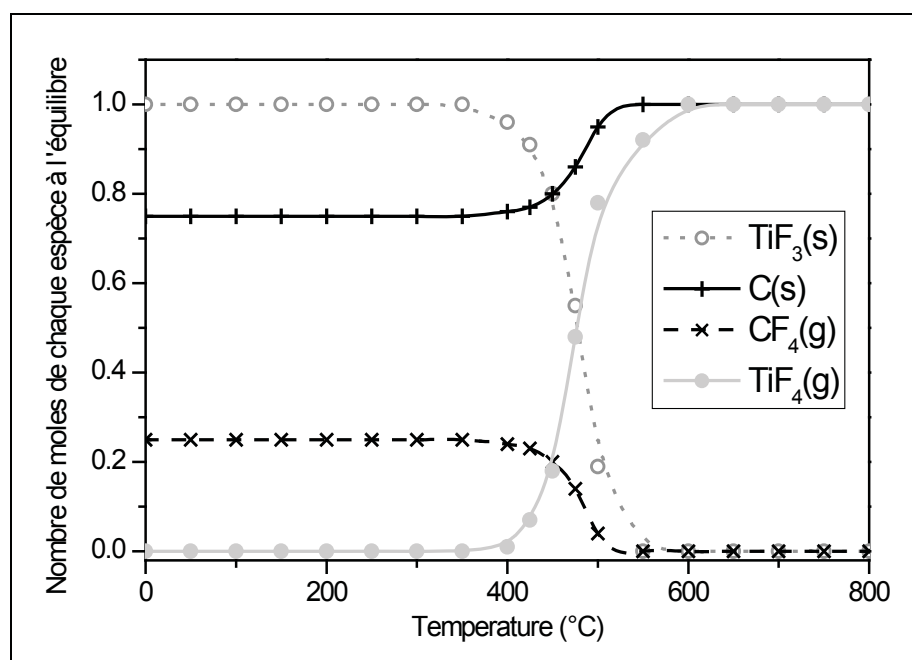


Figure 18 : Simulation thermodynamique pour le rapport  $1\text{TiC}-2\text{F}_2$  dans la gamme de température  $0^\circ\text{C}-800^\circ\text{C}$

On peut constater 3 zones de réactivité différentes :

- Pour une température de fluoration inférieure à 400°C, le seul fluorure stable est le trifluorure de titane, il en résulte un excès de fluor en contact avec le carbone nouvellement formé conduisant à sa dégradation en tétrafluorure de carbone gazeux. Il reste cependant 75 % de carbone non dégradé dans le matériau et il semble donc possible de former du carbone à très basse température dans ces conditions de stœchiométrie.
- Pour une température de fluoration comprise entre 400 et 600°C, le nombre d'étapes réactionnelles augmente. La fluoration du carbure de titane peut donner lieu à l'obtention de trifluorure de titane mais aussi au tétrafluorure de titane, ce dernier prenant le pas sur le premier. L'état physique de ces deux fluorures est différent,  $TiF_3$  étant un solide et  $TiF_4$  un gaz pour ces températures. L'excès de fluor présent dans le milieu réactionnel diminue avec l'augmentation de la température. Ceci résulte en une augmentation du rendement de réaction en carbone formé et la diminution des quantités relatives de carbones fluorés gazeux.
- Au-delà de 600°C, la forme  $TiF_3$  du fluorure de titane n'est pas favorable, seul du  $TiF_4$  est formé ; le rendement en carbone est de 100% et aucun fluorure inorganique carboné gazeux n'est formé.

Dans un second temps, il convient d'estimer l'impact de la stœchiométrie  $TiC/nF_2$  sur les produits formés. La figure 19 montre la forte corrélation entre le rapport molaire  $TiC/F_2$  et la formation de carbone.

On constate que la stœchiométrie  $TiC/1,5F_2$  est la condition idéale pour obtenir un rendement en carbone maximal. En dessous de cette valeur, la quantité de fluor est insuffisante pour permettre la conversion totale du carbone. Pour des nombres de mole de  $F_2$  en interaction avec le carbure compris entre 1,5 et 3,5, le carbone est dégradé en fluorocarbones gazeux mais le fluorure préférentiellement formé reste  $TiF_3$ . Au-delà de ces valeurs,  $TiF_3$  est progressivement converti en  $TiF_4$  et plus aucune forme carbonée solide n'existe.

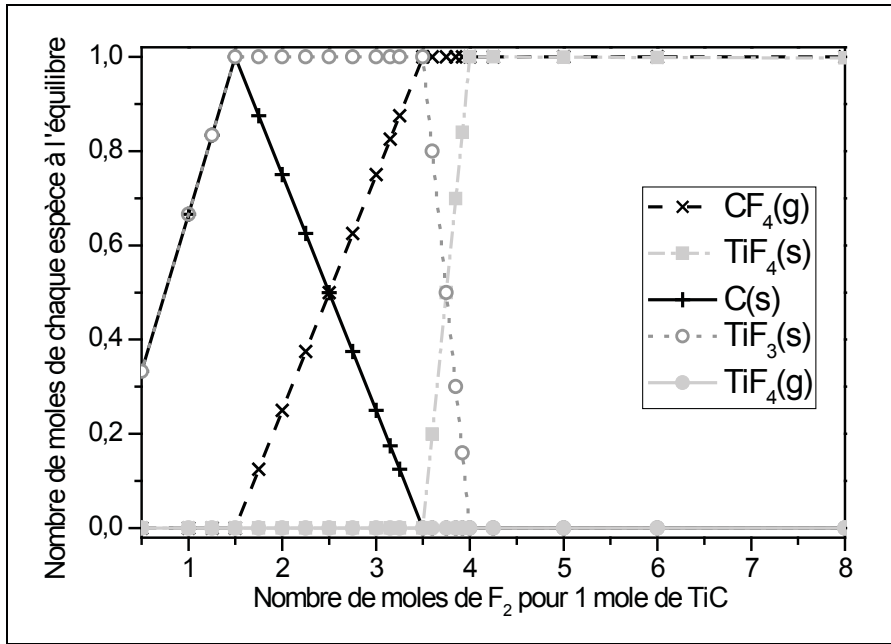


Figure 19 : Simulation thermodynamique pour le système  $1TiC/nF_2$  pour des températures comprises entre 20 et 280°C (avant la sublimation du  $TiF_4$ )

Finalement, la comparaison avec la chloration introduite au chapitre 1 et dont un exemple de simulation du système  $TiC/Cl_2$  est présenté figure 20, tend à montrer que la fluoration apparait comme plus complexe à réaliser compte tenu que le fluor peut réagir avec le carbone formé (la chloration du carbone n'est pas thermodynamiquement favorable à hautes températures), et que deux fluorures solides peuvent se former (leur élimination est de plus délicate).

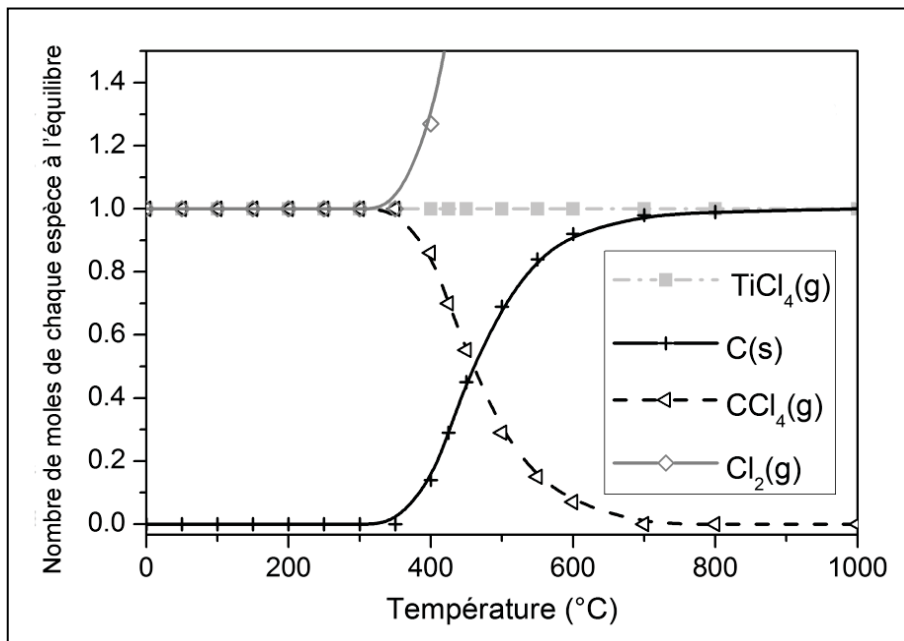


Figure 20 : Simulation thermodynamique du système  $TiC/5Cl_2$

Néanmoins l'intérêt majeur de la fluoration est l'abaissement très significatif (de l'ordre de 500°C) des températures de synthèse (un minimum de 500°C est généralement requis expérimentalement par chloration pour obtenir des rendements de transformation supérieurs à 75%).

Pour se démarquer de la chloration, il paraît intéressant de mettre à profit la possibilité de l'obtention de carbone sous fluor dès la température ambiante. Certes le rendement de réaction maximum n'est pas de 100% mais il est déjà de 75% ce qui paraît tout de même intéressant. De plus, il a été montré dans plusieurs études que la fluoration par du fluor moléculaire de carbones divisés en carbones fluorés solides peut intervenir dès la température ambiante [83, 88]. Si on s'intéresse à titre d'exemple à la fluoration de noirs de carbones, qui présentent certaines similitudes (caractère amorphe et constitué principalement de C sp<sup>2</sup>) avec les CDC obtenus par chloration à des températures modérées (400-900°C), il a été constaté que la liaison C-F est déjà covalente pour des traitements à température ambiante [66]. Ces analogies amènent donc à penser que, même si thermodynamiquement la formation de carbone par fluoration semble possible quelle que soit la température de synthèse, il sera nécessaire de travailler lors des expérimentations à basse température afin d'éviter la dégradation du carbone néoformé en carbones fluorés solides et gazeux.

## **1.2. Caractéristiques physico-chimiques des réactifs et produits de réaction**

### **1.2.1. Le carbure de titane TiC**

Le carbure de titane est un matériau réfractaire de faible nombre atomique possédant une grande dureté, de bonnes résistances chimique et à l'usure, ainsi qu'un faible coefficient de friction. Compte tenu de ces propriétés, il a été utilisé par exemple comme revêtement ultra dur pour la protection des outils de coupe, pour divers composants du réacteur de fusion Tokamak (notamment dans les parois primaires du réacteur et dans les dispositifs confinant le plasma ...) et comme barrières thermiques et de diffusion.

Le carbure de titane cristallise dans un système cubique à faces centrées de type NaCl. Le groupe d'espace associé est  $Fm\bar{3}m$  avec un paramètre de maille  $a=0,4347\text{nm}$  [92]. Dans la maille, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées où les atomes de carbone occupent tous les sites octaédriques.

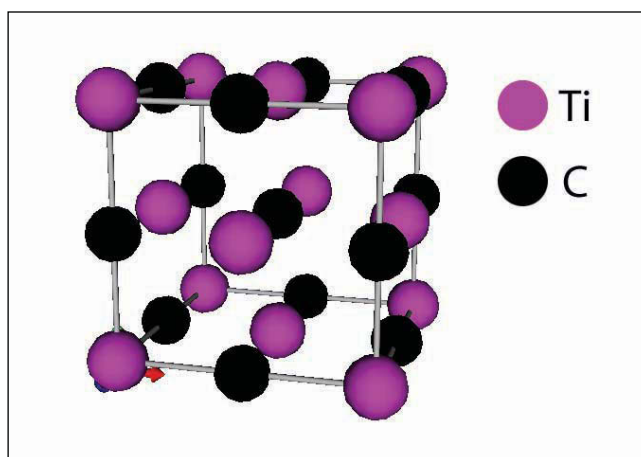


Figure 21 : Structure cristallographique du carbure de titane (ICSD #159871)

Bien que le carbure de titane soit généralement classé comme matériau à liaison métallique, ce carbure dit « interstitiel » possède aussi un certain degré de liaison covalente et de liaison ionique. La nature covalente (entre les atomes métal-carbone et métal-métal) résulte de l'interaction entre l'état  $2p$  du carbone et l'état  $d$  du métal mais aussi de l'interaction entre les atomes métalliques. La nature ionique résulte du transfert d'électron du métal vers le carbone. La dureté élevée du TiC est ainsi corrélée au caractère covalent, et les conductivités électriques et thermiques le sont à son caractère métallique.

Le carbure de titane est généralement produit par la réaction dite de carburation entre le titane métallique ou l'oxyde de titane  $TiO_2$  avec du carbone à hautes températures (1700-2000°C). Une autre voie de synthèse possible est la réduction du tétrachlorure de titane par le méthane en présence d'un gaz réducteur comme l'hydrogène.

Le tableau suivant présente les principales propriétés du carbure de titane :

Masse moléculaire (g/mol)	59,91
Densité	4,91
Point de fusion (°C)	3067
Énergie de liaison $E_0$ (eV)	14,66
Chaleur spécifique $C_p$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )	33,80
Chaleur de formation ( $-\Delta H_f$ ) à 298K ( $kJ \cdot g^{-1}$ -atome métallique)	184,6
Conductivité thermique $K$ ( $W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ )	21
Coefficient de dilatation thermique CDT ( $\times 10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}$ )	7,40
Résistance à l'oxydation	légère oxydation à l'air à 800°C
Résistance chimique	Résistant à presque tous les acides. Légère attaque avec $HNO_3$ et HF

Tableau 1 : Principales propriétés du carbure de titane

### 1.2.2. Le fluor

Le fluor gazeux a été isolé par H. Moissan en 1886. Ce gaz est jaune pâle à température ambiante. Il possède une forte odeur irritante et peut être détecté à des concentrations aussi faibles que 0,05 ppm. C'est l'élément chimique le plus réactif, il réagit vigoureusement, à température ambiante, avec la plupart des métaux pour former des fluorures. Il a la plus forte électronégativité, qui est égale à 4,0 sur l'échelle de Pauling, une faible polarisabilité de l'atome de fluor, une faible énergie de dissociation de la molécule par rapport aux autres halogénures et un faible rayon ionique (1,36 Å).

### 1.2.3. Le trifluorure de titane $TiF_3$

Le trifluorure de titane est un solide cristallin bleu-violet, corrosif, qui peut être oxydé en  $TiO_2$  lorsqu'il est chauffé sous air à des températures supérieures à 100°C. En l'absence d'air, la dismutation de ce composé intervient à des températures supérieures à 950°C en formant le tétrafluorure de titane  $TiF_4$  et du titane métallique. Ce composé est essentiellement utilisé comme catalyseur de décomposition des hydrures métalliques complexes pour la libération d'hydrogène stocké. Son coût de production est actuellement estimé à 500\$/kg.

Il cristallise dans le système trigonal de groupe d'espace  $R\bar{3}c$  avec comme paramètres de maille  $a=b=5,1442\text{nm}$  et  $c=13,8458\text{nm}$  [93]. Les atomes de titanes sont situés au centre d'octaèdres formés par les atomes de fluor. Ces octaèdres sont liés entre eux deux à deux par un atome de fluor.

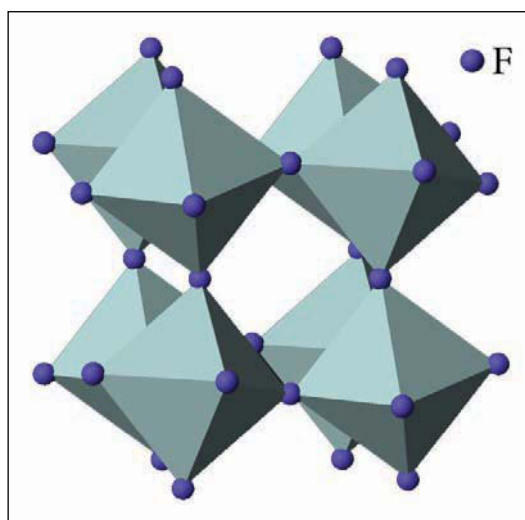


Figure 22 : Structure cristallographique du trifluorure de titane (ICSD #52160)



Le trifluorure de titane peut-être préparé par dissolution de titane métallique dans l'acide fluorhydrique aqueux [94, 95], ou par traitement sous HF anhydre de  $Ti_2O_3$  ou de titane métallique à  $700^\circ C$  [96]. La réaction du trichlorure de titane avec de l'acide fluorhydrique à température ambiante conduit à un produit multiphasique qui peut être purifié en  $TiF_3$  par sublimation sous vide secondaire à  $950^\circ C$ . Ce composé ne peut être que très légèrement dissous dans un mélange  $HNO_3/HCl$  fumant[97].

#### 1.2.4. Le tétrafluorure de titane $TiF_4$

Le tétrafluorure de titane est un solide très hygroscopique, de couleur blanche. Il peut être assimilé à un agent fluorant très modéré, celui-ci permettant la conversion de chlorosilanes en fluorosilanes à  $100^\circ C$ . Il forme des composés stables avec l'ammoniac, la pyridine et l'éthanol. La principale application du tétrafluorure de titane se trouve dans le domaine de la prévention des caries dentaires où il possède des propriétés supérieures à  $NaF$  et  $SnF_2$  par exemple [98, 99]. Il est aussi utilisé dans la préparation de verres halogénés pour des applications optiques [100] et sert de précurseur à la synthèse de fluorotitanates [101]. Son coût de production varie entre 300 et 400\$/kg.

Il cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$  avec comme paramètres de maille  $a=22,8110nm$ ,  $b=3,8480nm$  et  $c=9,5680nm$ .

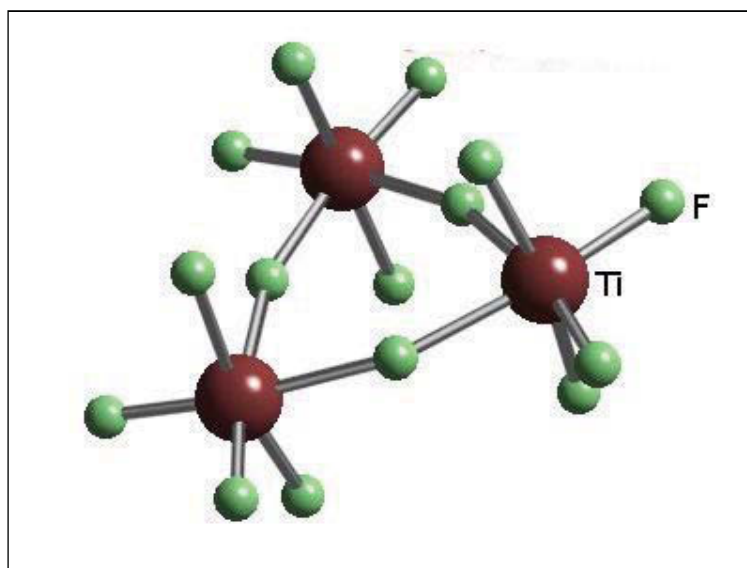


Figure 23 : Structure cristallographique du tétrafluorure de titane (ICSD #78737)

Le tétrafluorure de titane peut-être préparé par fluoration sous fluor gazeux de titane métallique à  $250^\circ C$  ou de  $TiO_2$  à  $350^\circ C$  [100]. Mais la méthode la plus économique et aisée de

préparation est la réaction de l'acide fluorhydrique liquide et anhydre sur  $\text{TiCl}_4$ . L'excès d'HF est ensuite porté à ébullition pour éliminer les chlorures résiduels. Des cristaux de tétrafluorure de titane dihydraté  $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  peuvent être préparés par action d'HF aqueux sur du titane métallique. La solution est évaporée lentement pour la formation des cristaux. De plus, un hydrolysate de  $\text{TiF}_4$  conduit lorsqu'il est chauffé lentement à la formation de l'oxyfluorure de titane  $\text{TiOF}_2$  [102]. Le tétrafluorure de titane conduit aussi, lorsqu'il est dissout dans l'acide fluorhydrique, à la formation de l'acide hexafluorotitanique  $\text{H}_2\text{TiF}_6$ .

Il se sublime à  $284^\circ\text{C}$  et sa température de fusion est supérieure à  $400^\circ\text{C}$ . Ce composé est soluble dans l'eau (par hydrolyse), dans l'alcool et la pyridine. En outre, il possède une densité de  $2,79 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

### **1.3. Stratégie de quantification du matériau préparé**

#### **1.3.1. Méthodes de caractérisation du carbone**

Plusieurs techniques peuvent sonder la présence de carbone. Communément, les spectroscopies Raman, Infra-Rouge, XPS, Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide du carbone  $^{13}\text{C}$ , Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) sont très utilisées pour prouver l'existence de carbone. La liste des techniques pouvant servir à la quantification se réduit considérablement surtout en présence de produits multiphasiques.

En effet, comme il a pu être vu précédemment d'après les prédictions thermodynamiques, la fluoration du TiC génère à la fois du carbone et un fluorure de carbone de valence 3 ou 4 en fonction de la stœchiométrie en  $\text{TiC}/\text{F}_2$  du mélange. De plus, si la réaction n'est pas totale, du carbure de titane peut être encore présent. À ceci, s'ajoute la possible fluoration du carbone qui s'étend des fluorures de carbone solides jusqu'aux formes gazeuses telles que  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$  ... De prime abord, il paraît donc difficile de pouvoir déterminer la quantité de carbone formé.

Les méthodes gravimétriques pourront donner un ordre de grandeur pertinent du taux de carbone mais le nombre d'étapes chimiques nécessaires à l'analyse sélective de chaque composant est fastidieux. De plus, l'analyse quantitative de fluorures par ces techniques est souvent faussée par les réactivités chimiques voisines du fluor et de l'oxygène.

De plus, cette étude représentant les premières investigations à la formation de carbone par fluoration de carbures, il est nécessaire de pouvoir disposer d'une méthode à la fois pertinente et pouvant être mis en place en routine pour déterminer la quantité de carbone formé, l'avancement de réaction, et ainsi pouvoir ajuster les conditions opératoires en conséquence.

### **1.3.2. Analyse par diffraction des rayons X quantitative**

La stratégie employée ici va donc consister à déterminer par diffraction des rayons X la quantité de chaque phase cristallisée présente dans le matériau après synthèse. Plusieurs méthodologies permettent la quantification des phases cristallisées par diffraction des rayons X. Les plus anciennes reposent sur la méthode dite RIR (Rapports d'Intensité à une Référence) et sont souvent spécialisées par nature (mélange biphasique, polymorphique ...). La plupart de ces méthodes ont été introduites par Jenkins et Snyder (1996). Elles ont toutes en commun d'utiliser la comparaison de l'aire intégrée d'un pic de diffraction avec celle d'une référence, qu'elle soit ajoutée ou initialement présente dans le composé. Néanmoins ces méthodes sont généralement appliquées sur la réflexion de plus forte intensité et nécessite une parfaite connaissance du coefficient d'adsorption linéaire de chaque phase. Ces méthodes ne prenant pas en compte les erreurs éventuelles liées aux paramètres expérimentaux et d'échantillon (orientation préférentielle, écart au plan d'incidence...), il en résulte des erreurs sur les compositions massiques de l'échantillon pouvant être importantes (de l'ordre de la dizaine de %).

Avec le développement continu des puissances de calcul des ordinateurs, des méthodes plus évoluées basées, non plus sur une seule réflexion, mais sur l'intégralité du diffractogramme ont été développées. La méthode la plus largement utilisée aujourd'hui et vraisemblablement la méthode Rietveld. Elle est basée sur la simulation d'un diffractogramme à partir de tous les paramètres qui ont une influence sur le profil des réflexions qu'ils soient instrumentaux ou relatifs à l'échantillon. Il en résulte une précision largement accrue par rapport aux méthodes RIR et surtout une applicabilité améliorée : il est ainsi rendu possible la simulation de diffractogramme relatif à des échantillons multiphasiques complexes.

Afin de pouvoir quantifier les différentes phases présentes dans nos matériaux, il a été choisi d'utiliser un étalon interne, en l'occurrence le silicium, qui présente le double avantage

de pouvoir être parfaitement cristallisé dans un système cubique (donc minimisant le nombre de réflexions) et d'être inerte par rapport au système chimique considéré dans cette étude.

La démarche a donc été de réaliser l'acquisition du diffractogramme d'un mélange de Si de masse  $m_{Si}$  avec une quantité adaptée de l'échantillon de masse  $m_e$  (afin que l'intensité de la réflexion (100) du Si soit du même ordre de grandeur que celles des autres phases cristallisées) sur un diffractomètre Panalytical Xpert Pro à multidétecteur et radiation  $CuK_\alpha$  et géométrie Bragg-Brentano.

Or, comme il sera démontré par la suite notamment par spectroscopie Raman ainsi que par les observations qui ont pu être menées par chloration de TiC [103, 104], le carbone formé est principalement amorphe pour des températures de synthèse modérées et donc non identifiable en DRX : ceci est vrai pour des températures inférieures à 800 °C par chloration, et donc extrapolable à la gamme de température de synthèse sélectionnée pour cette étude qui s'avère très inférieure (20-300°C). La quantité de carbone va ainsi être déterminée de manière indirecte.

L'affinement Rietveld ensuite mené conduit à la détermination du pourcentage massique relatif de chaque phase cristallisée (notées  $a$ ,  $b$  et  $c$  pour Si, TiC et TiF<sub>3</sub> respectivement). Il peut être enfin déterminé les pourcentages massiques dans l'échantillon de TiC, de TiF<sub>3</sub> et de la phase amorphe (en l'occurrence composée quasi uniquement de carbone comme il sera vu au 2.2) notés respectivement  $\%m_{TiC}$ ,  $\%m_{TiF_3}$  et  $\%m_c$ , grâce au système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \%m_{TiF_3} = \frac{c \cdot m_{Si}}{a} \\ \%m_{TiC} = \frac{b \cdot m_{Si}}{a} \\ m_e = m_{TiC} + m_c + m_{TiF_3} \Leftrightarrow \%m_c = m_e - \frac{m_{Si}}{a}(b + c) \end{array} \right.$$

Il convient ensuite de déterminer la précision et la limite de cette méthode. Pour ce faire, des mélanges de composition connue et variable Si/TiC, Si/TiF<sub>3</sub> et Si/TiC/TiF<sub>3</sub> ont été réalisés.

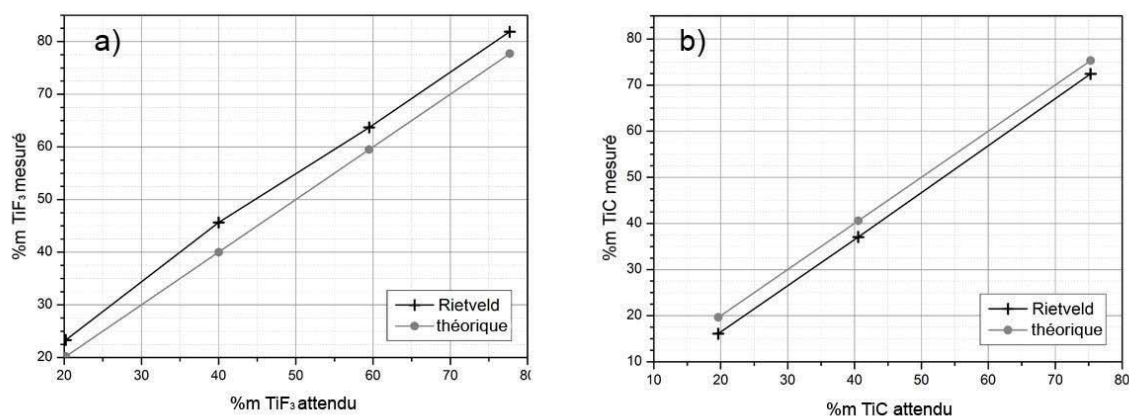


Figure 24 : Etalonnage de la quantification de chaque phase par affinement Rietveld des diffractogrammes de mélanges connus Si/TiF<sub>3</sub> (a) et Si/TiC (b)

Tout d'abord, on peut observer que cette méthode peut permettre l'obtention de résultats cohérents sur ces produits avec une précision adaptée à ce travail. Cependant il est à noter la maximisation systématique par cette méthode du pourcentage relatif de TiC de l'ordre de 5% et la minimisation du pourcentage de TiF<sub>3</sub> de 3%.

La limite de détection et l'erreur associée sur le pourcentage massique de chaque phase ont été recherchées [105]. Par comparaison entre l'intensité intégrée d'un pic de la phase considérée et du fond continu du diffractogramme, il est possible de déterminer une erreur associée au taux de comptage et donc la plus faible quantité détectable de la phase. Si les phases Si et TiC sont bien cristallisées et possèdent de fortes intensités de réflexion, TiF<sub>3</sub> a un coefficient d'adsorption linéaire plus faible entraînant de plus faibles intensités. Différents temps de comptage allant de 1 à 10s par pas ont été testés pour évaluer l'incertitude sur le taux de comptage par seconde associé. Dès 1s et grâce au dispositif du diffractomètre à multidétecteurs utilisé, l'incertitude sur l'intensité de la réflexion à 95 % de probabilité sur le taux de comptage n'engendre déjà intrinsèquement que 0,2 % d'erreur sur le pourcentage massique de TiF<sub>3</sub>. Il a donc été choisi de travailler systématiquement à 5s de taux de comptage par pas. La limite de détection sur la phase TiF<sub>3</sub> est donc uniquement conditionnée par l'écart observé lors des étalonnages et est de l'ordre de 3%. La limite de détection est du même ordre.

## 2. Fluoration dynamique de TiC

A l'instar de la synthèse de CDC par chloration de carbures, la fluoration de poudre de TiC a été menée par procédé dynamique, i.e. sous flux continu contrôlé de fluor moléculaire pur (Solvay Fluor (pureté en volume de 99% avec un maximum de 0,5% en HF et 0,5% en autre gaz dont principalement N<sub>2</sub>)).

Le fluor gazeux s'écoule à travers un réacteur cylindrique en nickel préalablement passivé où est placée une nacelle en nickel contenant le produit solide à fluorer dans des proportions variant de 500 mg à 5 g. Les paramètres modulables sont la température de la zone de réactivité qui peut être comprise entre la température ambiante et 600°C environ, la durée de fluoration et les débits des gaz en présence (gamme de 4 à 24 mL.min<sup>-1</sup> en fluor pur accessible dans nos conditions). Avant et après toute introduction de fluor dans le réacteur, l'atmosphère est neutralisée par de l'azote en température pour soit évacuer des traces d'humidité (humidité pouvant conduire à la formation de HF), soit pour évacuer du fluor résiduel qui pourrait réagir avec l'air ambiant lors de l'ouverture du réacteur.

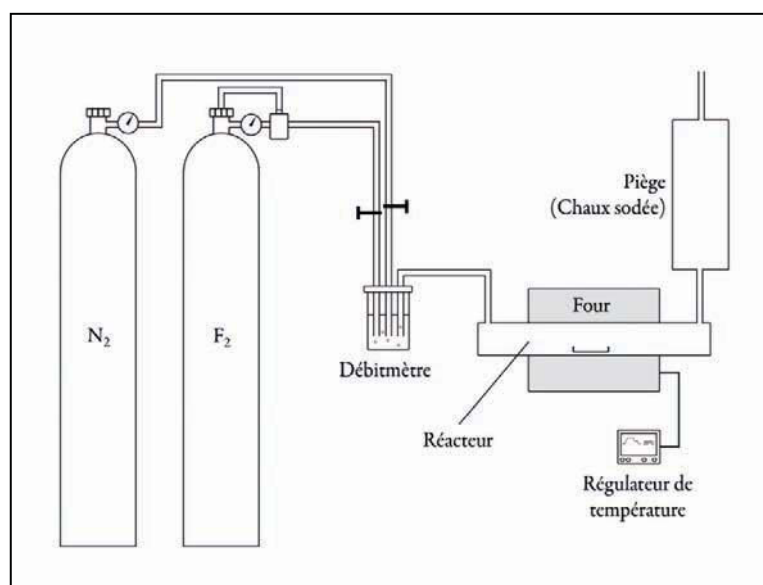
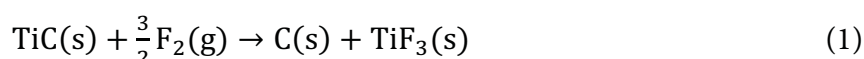


Figure 25 : Dispositif expérimental de fluoration dynamique

Le dispositif expérimental déjà présent au laboratoire et utilisé dans ce chapitre est présenté en figure 25. Comme on le verra par la suite, la synthèse de CDC par fluoration requière un contrôle strict des paramètres de synthèses. Pour aller plus loin sur les mécanismes réactionnels de la fluoration des carbures, un nouveau pilote de fluoration a été développé dans le cadre de ce travail et fera l'objet d'une présentation détaillée au chapitre 3.

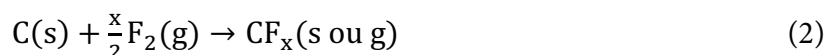
## 2.1. Mise en œuvre expérimentale

Les prédictions thermodynamiques réalisées précédemment, ont mis en exergue la forte dépendance de la stoechiométrie TiC-F<sub>2</sub> sur la possibilité de formation du carbone : en effet, de trop forts ratios nF<sub>2</sub>/1TiC engendrent la dégradation prématurée du carbone venant de se former et déplace l'équilibre vers la formation du TiF<sub>4</sub> (figure 19). Idéalement, une stoechiométrie comprise entre une et deux moles de F<sub>2</sub> en équilibre avec une mole de TiC et une température de synthèse inférieure à 300°C semblent adéquates pour favoriser la réaction théorique de plus haut rendement en carbone :



Néanmoins, la maîtrise de la stoechiométrie d'un équilibre gaz-solide en conditions dynamiques, si elle peut être respectée d'un point de vue global sur l'ensemble du volume d'un réacteur par exemple, est plus difficile à atteindre localement à l'échelle du grain. Des effets cinétiques peuvent être à l'origine de sur-stoechiométrie et sous-stoechiométrie entre le gaz et le grain de solide en contact : en particulier, on peut penser aux problèmes de diffusion de gaz vers le cœur et à la nécessité de pouvoir assurer une pression minimale pour que la réaction ait lieu. Il va donc être nécessaire de pouvoir réguler un paramètre de synthèse macroscopique jouant à la fois sur la diffusion et la cinétique de réaction du fluor gazeux. De ce fait, le premier paramètre sondé a été l'influence de la variation de la vitesse du flux de fluor, c'est-à-dire le débit volumique, sur l'efficacité de la réaction. Cette dernière, sera appréciée par différents paramètres comme le rendement de transformation du TiC et la composition du matériau obtenu notamment en carbone.

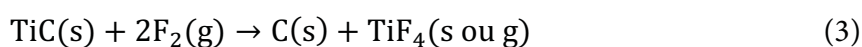
Deux autres paramètres importants à prendre en compte sont la température et la durée de réaction qui vont influencer, au même titre que le débit en fluor, à la fois sur la cinétique de la fluoration du carbure (1) et mais aussi du carbone néoformé selon la réaction :



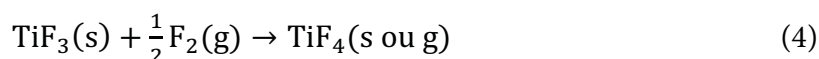
Il a été choisi de faire varier le débit en fluor dans la gamme 4-10 ml.min<sup>-1</sup> (des expérimentations réalisées à des débits inférieurs à 4 ml.min<sup>-1</sup> n'ayant conduit à aucune transformation du TiC) et les températures dans la gamme 130-300°C (cette température minimale de synthèse permet de s'affranchir de la présence résiduelle d'H<sub>2</sub>O à la surface des grains de carbure et de plus, elle fait suite à une étape préliminaire systématique de neutralisation-dégazage de l'atmosphère du réacteur sous N<sub>2</sub> à 130°C pendant 2h). Différents

temps de fluoration induisant des stœchiométries TiC/F<sub>2</sub> différentes ont aussi été étudiés en parallèle.

Si la formation de TiF<sub>3</sub> est corrélée à celle du carbone, la possibilité de générer du tétrafluorure de titane est fortement probable. Ceci pourrait être principalement dû à deux raisons. La première est que la stœchiométrie idéale en fluor (1/1,5) ne peut être strictement respectée partout à l'intérieur du grain de TiC à cause des effets de diffusion : un gradient de concentration en fluor va vraisemblablement être présent de la périphérie vers le centre du grain et donc des surstœchiométries en périphérie semblent attendues. Ceci pourrait engendrer le déplacement de l'équilibre vers la formation de TiF<sub>4</sub> selon la réaction :



Une autre possibilité est l'oxydation, thermodynamique favorable, de TiF<sub>3</sub> en TiF<sub>4</sub> sous atmosphère de fluor selon la réaction :



Afin de limiter le nombre des différentes phases présentent dans le produit obtenu après fluoration de TiC, il a été choisi de procéder à un post-traitement sous azote à 500°C pour éliminer le TiF<sub>4</sub> qui aurait pu être formé (TiF<sub>4</sub> se sublimant à 284°C). Différentes durées de post-traitements ont été testées et 8h est apparu comme le temps minimal au-delà duquel aucune variation de masse de l'échantillon n'est enregistrée (matérialisant l'élimination totale du TiF<sub>4</sub> par sublimation et confirmé par DRX).

La procédure de synthèse systématiquement employée pour toutes les expériences de fluoration de TiC est ainsi la suivante :

- Dégazage pendant 2h à 130°C sous N<sub>2</sub> de 0,5g de TiC de granulométrie moyenne 50 nm après introduction dans le réacteur.
- Etape de fluoration à température, débit et durée fixés
- Etape de sublimation-élimination de TiF<sub>4</sub> à 500°C pendant 8h sous N<sub>2</sub>

Il a été choisi de travailler sur de petites quantités de TiC initiales (en l'occurrence 0,5g) afin de limiter les effets de masse qui d'une part compliqueraient l'obtention de la stœchiométrie idéale et d'autre part pour éviter des augmentations de températures locales liées à l'exothermicité exacerbée des réactions mises en jeu. Cependant nous avons aussi travaillé sur de plus grosse quantité de carbure de titane pour voir l'impact du changement



d'échelle sur nos mécanismes réactionnels. Nous avons aussi multiplié les expérimentations à mêmes conditions de fluoration pour évaluer la reproductibilité des résultats.

Le tableau 2 présente les échantillons les plus significatifs de l'étude :

Echantillon	Température de fluoration (°C)	Temps de fluoration (min)	Débit F <sub>2</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )	Perte de masse (%)	Stoechiométrie F <sub>2</sub> /TiC
S1	130	180	4	12	3,85
S2	130	240	4	21	5,26
S3	130	240	6	43	7,75
S4	130	360	6	45	11,62
S5	130	180	8	86	7,75
S6	130	180	10	82	10,33
S7	200	240	6	62	11,62
S8	300	240	6	76	11,62

Tableau 2 : Paramètres expérimentaux de la fluoration dynamique de TiC

En premier lieu, il convient de définir si la variation de la masse de l'échantillon pourrait être un premier indicateur simple de l'avancement de la réaction (la variation de masse est obtenue par pesée de la nacelle contenant le produit avant et après réaction).

En faisant l'hypothèse que la réaction (1), transformant le carbure de titane en fluorures, s'opère, la prise de masse associée serait de +95% (0,500g de TiC générant 0,100g de C et 0,876g de TiF<sub>3</sub>). Néanmoins, on peut constater qu'aucun des échantillons ne présente une prise de masse. Deux hypothèses semblent alors possibles. La première est la dégradation du carbone en CF<sub>x</sub> gazeux tels que CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>,... (et non en CF<sub>x</sub> solides car la encore nous aurions une prise de masse). La seconde est la transformation de TiF<sub>3</sub> en TiF<sub>4</sub> qui est éliminé par la dernière étape de traitement thermique à 500°C. Une conversion totale de TiF<sub>3</sub> conduirait à une perte de masse maximale de l'échantillon de 80%. A la vue de ces premiers résultats, il apparaît que cette dernière hypothèse semble être la plus pertinente étant donné les variations de masse constatées sur les échantillons S5, S6 et S8 notamment. La prise de masse s'avère être une première indication à considérer avec précaution.

## 2.2. Analyses physicochimiques des produits formés

### 2.2.1. DRX quantitative

Afin de pouvoir discriminer les différentes réactions mises en jeu lors de ce procédé, la diffraction des RX quantitative a été utilisée comme technique de quantification des différentes phases formées. Un exemple de diffractogramme après affinement est présenté figure 26 :

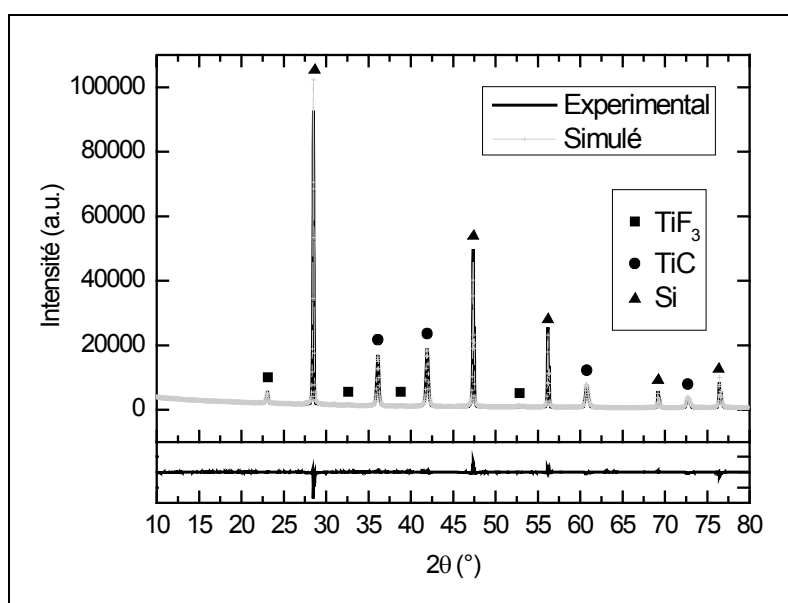


Figure 26 : Diffractogramme X après affinement de l'échantillon S5

Dans le but de pouvoir confirmer la pertinence de cette méthode aux matériaux évalués dans le cas présent, une corrélation a été menée entre cette technique et une analyse élémentaire sur un échantillon synthétisé en plus grande quantité que précédemment (ce qui n'aurait pas été possible sur les échantillons du tableau 2 étant donné les fortes pertes de masse rencontrées et donc les faibles quantités de produit in fine) dont les conditions expérimentales sont présentées tableau 3.

Ech.	Masse TiC initiale (g)	Température de fluoration (°C)	Temps de fluoration (min)	Débit F <sub>2</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )	DRX quantitative		
					%m TiC	%m TiF <sub>3</sub>	%m C
S0	5	130	720	6	4	78	18

Tableau 3 : Conditions opératoires et analyse quantitative par DRX de l'échantillon S0 pour corrélation avec analyse chimique

L'analyse élémentaire sur ce même échantillon (Centre d'analyse CNRS de Vernaison) a permis de déterminer que celui-ci contenait 38,78% de Ti, 11,2% de C et 25, 2% de F (tous les % sont massiques). On peut dès lors comparer ces résultats à ceux obtenus par DRX : par DRX, on détermine 38,2% de Ti (3,2% issu de TiC et 35% issu de TiF<sub>3</sub>), 18,8% de C (0,8% issu de TiC et 18% issu de la phase amorphe carbonée) et 43% de F (issu de TiF<sub>3</sub>). Tout d'abord, on peut remarquer que le pourcentage massique de titane est quasiment le même confirmant le dosage quantitatif correct de cet élément par DRX.

Il convient néanmoins de noter que la somme des pourcentages massiques par analyse élémentaire est inférieure à 100 %. Étant donné que le dosage du fluor est généralement délicat par analyse élémentaire du fait de la difficulté de dissocier oxygène et fluor, la même démarche a été entreprise sur un échantillon de TiF<sub>3</sub> commercial de pureté supérieure à 99%. Les résultats d'analyse élémentaire confirment que le dosage du fluor est déficitaire : 44,32% de Ti, 40,35% de F et 0,40% de H alors qu'il est attendu théoriquement 45,66% de Ti et 54,34% de F. Si les pourcentages massiques de titane sont cohérents, ceux sur le fluor divergent. Ainsi, l'écart constaté sur la somme des pourcentages massiques de l'échantillon S0 est principalement expliqué par une lacune du fluor dosé par analyse élémentaire.

En outre, on peut noter un certain écart sur le pourcentage de carbone déterminé par ces deux méthodes. Les principales hypothèses pouvant expliquer cet écart sont, d'une part, le fait que le carbone soit déduit par différence par DRX et donc que les erreurs relatives sur cette phase soient plus élevées que sur les phases cristallisées, et d'autre part qu'il est considéré que la phase amorphe est essentiellement composée de carbone or une faible proportion de TiF<sub>3</sub> formé peut être amorphe faussant légèrement le pourcentage de carbone.

Les résultats obtenus par diffraction quantitative étant globalement satisfaisants, cette analyse a été menée sur l'ensemble des échantillons de la série S1 à S8 comme présenté au tableau 4.

L'avancement de réaction, qui est relatif à la quantité de TiC transformé, est calculé sur la base de l'équation (5) :

$$\%Avancement = 1 - \frac{m_{TiC\ final}}{m_{TiC\ initial}} = 1 - \left( \left( 1 - \frac{|PM|}{100} \right) \cdot \frac{\%m_{TiC}}{100} \right) \quad (5)$$

Avec PM = la perte de masse de l'échantillon

Ech.	Conditions de fluoration	Débit de F <sub>2</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )	%m TiC	%m TiF <sub>3</sub>	%m déduit de C	Avancement de réaction (%)
S1	130°C- 3h	4	78	13	9	31
S2	130°C- 4h	4	74	15	11	41
S3	130°C- 4h	6	47	33	20	73
S4	130°C - 6h	6	37	46	17	80
S5	130°C - 3h	8	30	15	55	96
S6	130°C - 3h	10	33	36	31	94
S7	200°C - 4h	6	62	7	31	69
S8	300°C - 4h	6	24	50	26	94

Tableau 4 : Pourcentages massiques de chaque phase présente dans le matériau final par DRX et avancement de réaction associé

En premier lieu, ces résultats dénotent de la possibilité de cette voie de synthèse par fluoration à transformer quasiment l'intégralité du TiC : en effet, pour les échantillons S5 et S6, des transformations de plus de 94% sont constatées. On peut constater que les plus forts avancements sont relatifs à des débits en fluor élevés (S4, S5 et S6). Dans un même temps, pour une même quantité totale de fluor introduite dans le réacteur (S3 et S5), des avancements différents sont observés. Ceci peut être expliqué par la non-consommation d'une forte proportion du fluor dans cette installation de fluoration dynamique : à titre d'exemple, pour l'échantillon S3, la quantité de fluor nécessaire pour convertir l'intégralité du carbure par la réaction (1) est de 0,0125 mol de F<sub>2</sub> théoriquement, or 0,0590 mol de F<sub>2</sub> sont passés à travers le réacteur. En première approximation, seulement 21 % du flux total de fluor a été consommé et ni la dégradation du carbone en CF<sub>x</sub> ni la transformation de TiF<sub>3</sub> en TiF<sub>4</sub> ne peuvent expliquer un tel écart.

Il apparaît donc à première vue qu'un facteur prépondérant de la réactivité carbure/ fluor est d'imposer de fort débit de fluor. Les flux élevés semblent favoriser la diffusion intragranulaire du fluor dans le carbure, et donc favorisent l'avancement de la réaction malgré une même quantité de fluor en contact avec le carbure.

Cependant, on peut noter que les avancements de réaction et les pourcentages massiques de TiF<sub>3</sub> et de C ne sont pas directement corrélables à la perte de masse observée : les quantités de TiF<sub>3</sub> et de C obtenus expérimentalement sont globalement inférieures à celles attendues théoriquement. Il est donc fortement probable que les réaction (2) et (4) aient lieu et entraînent respectivement la dégradation du carbone et du TiF<sub>3</sub>.

Afin de confirmer ces hypothèses, des calculs ont été menés pour déterminer les pourcentages respectifs de  $TiF_3$  et de C résiduel dans le matériau comparativement aux quantités réellement formées.

Ech.	Conditions de fluoration	Débit de $F_2$ ( $mL.min^{-1}$ )	n $TiF_3$ ou C selon la réaction (1) ( $\times 10^{-3}mol$ )	n $TiF_3$ par DRX ( $\times 10^{-3}mol$ )	n C déduit par DRX ( $\times 10^{-3}mol$ )	%m résiduel de $TiF_3$ dans le matériau	%m résiduel de C dans le matériau
S1	130°C, 3h	4	2,8	0,59	3,6	21	> 100*
S2	130°C, 4h	4	3,4	0,56	3,6	16	> 100*
S3	130°C, 4h	6	6,1	0,90	4,8	15	78±3
S4	130°C, 6h	6	6,6	1,21	3,9	18	59±3
S5	130°C, 3h	8	8,0	0,10	3,2	1	40±2
S6	130°C, 3h	10	7,8	0,31	2,2	4	29±2
S7	200°C, 4h	6	5,8	0,13	1,9	2	33±2
S8	300°C, 4h	6	7,9	0,57	2,6	7	33±2

\* Sur-estimation de 10% en masse liée aux faibles taux de conversion

Tableau 5 : Comparaison entre la composition de l'échantillon et les conditions de fluoration

Les deux dernières colonnes de ce tableau représentent les pourcentages de  $TiF_3$  et de carbone réellement présents dans le matériau après synthèse par rapport à la quantité totale générée durant la synthèse si on considère seulement la réaction (1).

Comme il a été pressenti précédemment, on remarque que le pourcentage massique résiduel de  $TiF_3$  est faible traduisant la transformation en quantités importantes de  $TiF_3$  en  $TiF_4$  selon la réaction (4). Ceci est d'autant plus plausible que la quantité de fluor total qui a été en interaction avec le carbure est très largement supérieure à celle seulement requise pour la réaction (1). Comme discuté précédemment, l'avancement de la réaction est favorisé par les forts débits en fluor, néanmoins ce paramètre ne semble pas influencer significativement sur la transformation de  $TiF_3$  en  $TiF_4$  comme on peut le constater sur la figure 27.

Bien que la quantité résiduelle de  $TiF_3$  diminue en augmentant le débit en fluor, une forte transformation de l'ordre de 80 % de  $TiF_3$  en  $TiF_4$  est déjà observée pour les échantillons les moins convertis (S1 et S2). La figure 27 montre aussi une saturation de l'avancement de réaction avec le débit à partir de 8  $ml.min^{-1}$  comme en témoigne les échantillons S5 et S6 :

pour une température et un temps de fluoration similaires, S6 présente un avancement légèrement inférieur à S5.

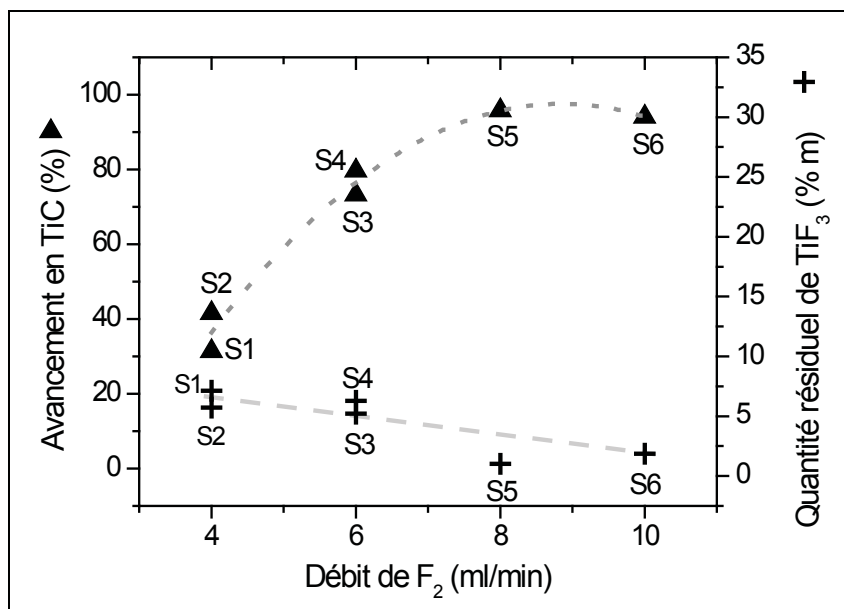


Figure 27 : Evolution de la transformation de TiC et TiF<sub>3</sub> en fonction du débit en F<sub>2</sub>

Si on s'intéresse maintenant à la dégradation du carbone formé en fluorocarbones par le fluor en excès, on constate que celle-ci est très inférieure à celle du TiF<sub>3</sub> : une limitation de la diffusion du fluor vers le carbone semble intervenir, permettant de stabiliser ce dernier. On peut remarquer que cette diffusion semble être favorisée par l'augmentation du débit et de la température. On constate que l'augmentation de la température de synthèse de seulement 70°C (S3 et S7) conduit à une différence de dégradation de 45% du carbone en fluorocarbones. Néanmoins bien que des conditions variables en débit et température aient été appliquées et donc que des avancements et des dégradations différents soient observés, la quantité intrinsèque de carbone dans tous les échantillons est analogue.

En résumé, il apparaît que la fluoration directe appliquée sur du carbure de titane a permis d'obtenir des taux d'avancements variables de conversion de carbure en carbone. Quels que soient les matériaux obtenus, ils contiennent des quantités variables de TiF<sub>3</sub> et de carbone. A basse température de fluoration, la réaction majoritaire est la réaction (1). Cependant, plus le taux d'avancement se rapproche de (1), plus de nouvelles réactions s'enchainent en particulier celle de la dégradation de carbone sous forme de carbones fluorés

gazeux. Il conviendra donc d'ajuster les conditions de synthèse pour obtenir un matériau répondant à la propriété recherchée.

### 2.2.2. Résonance magnétique nucléaire

Les calculs précédents sont basés sur l'hypothèse que le carbone formé n'est pas ou peu fluoré sous forme de carbone fluoré solide : une fluoration même partielle du carbone induirait une erreur systématique supplémentaire sur le pourcentage de carbone déduit à cause de la prise de masse qui serait générée. Afin de confirmer cette hypothèse, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des noyaux  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$  a été utilisée étant donné qu'elle est une technique de choix pour identifier la formation de liaison C-F à des concentrations de l'ordre du ppm (ceci à cause de la haute sensibilité du noyau fluor qui possède une abondance isotopique de 100% et un haut rapport gyromagnétique).

La RMN est une technique de spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins. Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à une interaction dite Zeeman. Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe  $B_0$ , qui provoque un éclatement des niveaux d'énergie de spin nucléaire. C'est entre ces niveaux que l'on induit des transitions à une fréquence de résonance propre au noyau considéré. Mais en RMN du solide, d'autres types d'interactions telles que le couplage dipolaire, les interactions spin-réseau et l'effet d'écran des électrons (déplacement chimique) introduisent des élargissements et des déformations de spectres contrairement à la RMN du liquide où elles sont moyennées par le mouvement moléculaire rapide [106]. Afin de réduire les effets de ces interactions, la méthode de rotation à l'angle magique (MAS) est employée ici.

Les enregistrements des spectres RMN ont été effectués à température ambiante à l'aide de spectromètres Bruker type Avance 300 et Tecmag. Des sondes multinoyaux X-H/F ont été employées ; elles permettent la rotation à l'angle magique pour les noyaux X de  $^{15}\text{N}$  (30 MHz) à  $^{31}\text{P}$  (122 MHz),  $^1\text{H}$  (300,14 MHz) et  $^{19}\text{F}$  (282,38 MHz) et la polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow \text{X}$  ou  $^{19}\text{F} \rightarrow \text{X}$ . L'acide trifluoroacétique ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) et le tétraméthylsilane (TMS) sont utilisés comme références externes pour la RMN  $^{19}\text{F}$  et  $^{13}\text{C}$ , respectivement. Les fréquences de résonance du carbone et du fluor, généralement employées dans ce travail, étaient de 73,4 et

282,4 MHz. Selon l'information recherchée (analyse, rapport F/C,  $T_1$ , longueur de liaison C-F, ...), différentes séquences d'impulsion ont été employées avec un temps de répétition, optimisé pour les fluorures, de deux à plusieurs dizaines de secondes.

La figure 28 renvoie à l'échantillon S5 mais est très similaire aux autres spectres réalisés en RMN du  $^{13}\text{C}$  sur les autres échantillons : on constate une bande à 121 ppm relative aux carbones  $\text{sp}^2$  présents dans des nanocristallites de graphite (dans le cas du graphite, cette bande apparaît à un déplacement chimique  $\delta=118$  ppm/TMS [107]). Dans le cas de carbones hybridés  $\text{sp}^3$ , une bande à 35 ppm est attendue comme dans les carbones à structure diamant. Le carbone formé dans les échantillons S1 à S8 est donc quasi exclusivement hybridés  $\text{sp}^2$  comme il sera confirmé par la suite par spectroscopie Raman.

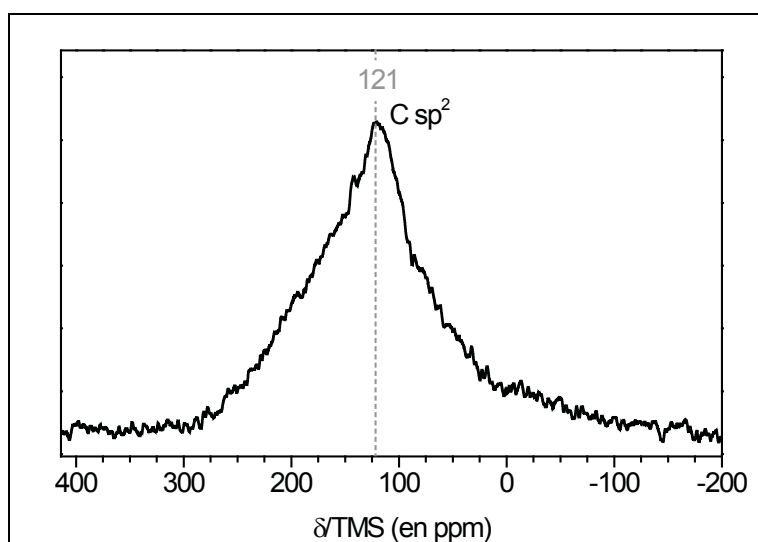


Figure 28 : Spectre de l'échantillon S5 en RMN du  $^{13}\text{C}$  avec rotation à l'angle magique à 10kHz

En ce qui concerne la présence de carbones fluorés solides, une bande dans le domaine 82-90 ppm devrait être présente et compte tenu de la haute sensibilité de cette technique [108], des stœchiométries inférieures à  $\text{CF}_{0,1}$  seraient significativement détectables. Tel n'est pas le cas pour S5. Le fait que le carbone issu de la fluoration du carbure de titane ne puisse pas être fluoré sous forme solide (rapport F/C inférieur à 3) représente donc un avantage certain de cette méthode.



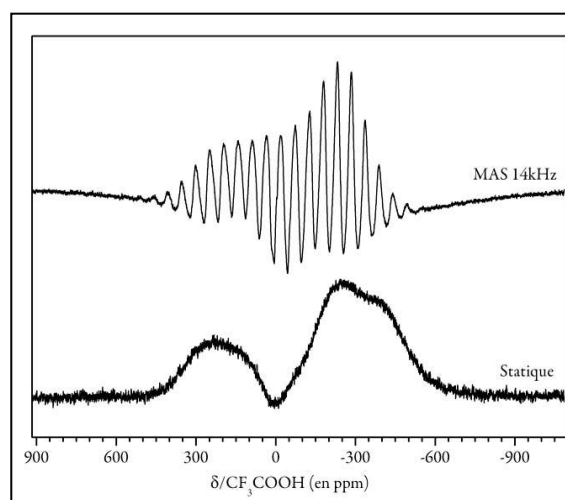


Figure 29 : Spectre  $^{19}\text{F}$  de l'échantillon S5 en statique et en MAS à 14kHz

Les résultats en RMN du  $^{19}\text{F}$  présentés en figure 29 confirment l'absence de fluoration en carbones fluorés solides (aucune bande à -190ppm relative aux liaisons C-F dans le graphite fluoré n'est détectée). On note néanmoins la présence d'une phase inorganique comme pourrait l'être  $\text{TiF}_3$  avec un spectre très large en statique (plusieurs centaines de ppm) et un spectre composé d'une multitude de bandes de rotation en MAS. Aucune information ne peut être extrapolée quant à la nature exacte de la phase sondée.

### 2.2.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie RAMAN, basée sur la diffusion inélastique d'un rayonnement lumineux est une technique largement répandue aujourd'hui pour l'analyse de nombreux composés chimiques sous forme liquide, solide, voire même gazeux de par sa bonne sensibilité, sa rapidité de mise en œuvre et son caractère non destructif.

Elle s'avère être une technique intéressante pour l'étude des carbones grâce aux informations auxquelles elle permet d'accéder dont notamment l'état de désordre du carbone difficilement appréciable par d'autres techniques de caractérisation.

Les spectres Raman de carbones comportent généralement deux bandes caractéristiques notées D (désordre) et G (graphite). Pour une longueur d'onde d'excitation dans le visible, ces deux pics correspondent à des modes de vibrations associées à des carbones hybridés  $\text{sp}^2$ , l'excitation résonant avec les orbitales  $\pi$  de ces sites les rendant dominants par rapport aux  $\text{C sp}^3$  [109].

Ainsi, les paramètres dont va dépendre le spectre sont la présence de chaînes ou de cycles de C  $sp^2$ , le degré de désordre des longueurs et des angles de liaisons, la taille des particules de la phase  $sp^2$  et le rapport  $sp^2/sp^3$ .

La bande G est liée au mode de vibration d'élongation de la liaison entre toutes les paires de carbones hybridés  $sp^2$  aussi bien dans les cycles que dans les chaînes. Dans le graphite cristallin, ce mode correspond à la symétrie  $E_{2g2}$  en donnant un pic à  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Un élargissement de cette bande est interprété comme une augmentation du désordre des angles de liaisons [110].

La bande D est quant à elle visible dans la gamme  $1300\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est absente dans le graphite cristallin à cause de restrictions de symétrie, ainsi que dans des carbones purement  $sp^3$  sans cycles. Elle apparaît lorsque les plans de graphite sont subdivisés en unités plus petites ; son intensité étant dès lors un indicateur du taux de désordre des carbones [111].

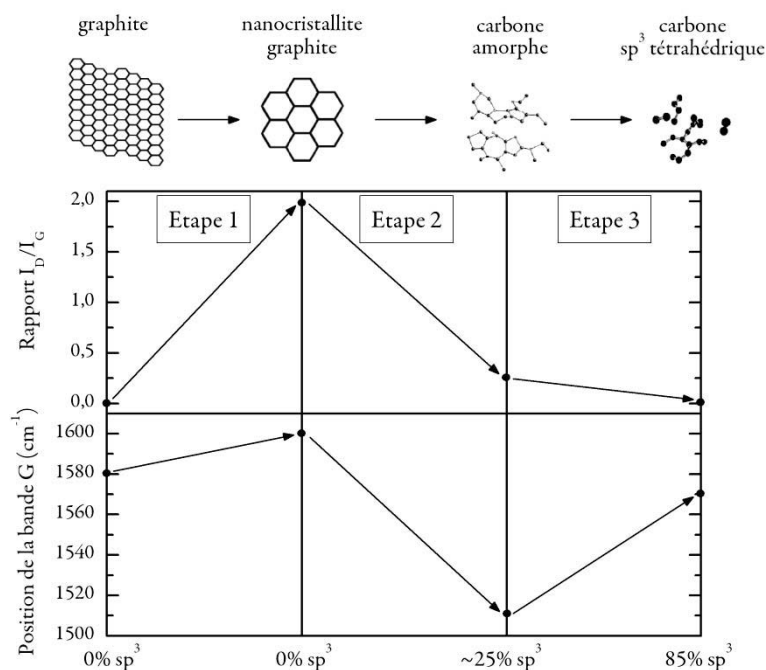


Figure 30 : Variation de la position de la bande G et du rapport  $I_D/I_G$  avec l'augmentation du désordre et du taux de C hybridé  $sp^3$  [112].

Les paramètres importants extraits des spectres permettant de caractériser les carbones sont le rapport  $I_D/I_G$ , les positions des bandes D et G et leurs profils (notamment la largeur à mi-hauteur). Robertson et Ferrari ont proposé un classement de la variation de ces paramètres

selon le type de carbone rencontré en fonction du rapport  $C_{sp^2}/C_{sp^3}$  et du degré de désordre représentés sur la figure 30.

Ce modèle en trois étapes met en évidence un état de division de plus en plus prononcé du carbone que ses auteurs qualifient de trajectoire d'amorphisation et qui est accompagnée d'une augmentation continue de la largeur à mi-hauteur des bandes D et G.

Mais afin de pouvoir déterminer le rapport  $I_D/I_G$  ou la largeur à mi-hauteur par exemple, il est indispensable au préalable de procéder à un ajustement numérique correct du spectre expérimental et à sa déconvolution. Si généralement ces deux bandes sont simulées par deux gaussiennes (ou quatre si on se trouve en présence d'interactions du second ordre [113]) ceci n'est en toute rigueur valable que pour des carbones très graphitiques : dès que ceux-ci présentent une faible part de désordre, la bande G principalement, présente une distorsion importante. Dans ce cas, une lorentzienne est utilisée pour simuler la bande D et une fonction asymétrique de type Breit-Wigner-Fano (BWF) pour la bande G [113, 114].

Une fois le spectre simulé, on peut accéder au rapport  $I_D/I_G$  (intensités qui correspondent dans ce cas à l'aire des pics déconvolués) qui lui-même permet d'accéder à la valeur moyenne de la longueur de cohérence des plans de graphite noté  $L_a$ , paramètre important pour la quantification du désordre du carbone étudié. Les travaux de Ferrari montrent qu'il convient de distinguer deux cas de figures :

Pour un carbone purement  $sp^2$  (appartenant à l'étape 1 du modèle), le calcul de  $L_a$  est basé sur la relation de Tuinstra et Koenig (T-K) [111]:

$$I_D/I_G = C(\lambda)/L_a \quad (6)$$

où  $C(\lambda)$  est un paramètre lié à la longueur d'onde d'excitation :  $C(\lambda) = C_0 + \lambda C_1$   $C_0 = -12,6 \text{ nm}$  et  $C_1 = 0,033 \text{ nm}$  lorsque  $\lambda$  est dans la gamme 400-700 nm.

Mais dans le cas où le carbone contient des  $C_{sp^3}$ , donc appartenant à l'étape 2 de la figure 30, la relation proposée par Ferrari et Robertson s'applique :

$$I_D/I_G = C'(\lambda) \cdot L_a^2 \quad (7)$$

où  $C'(\lambda) = C(\lambda)/8$

Les spectres Raman ont fait l'objet d'une acquisition par un spectromètre JOBIN-YVON T64000 avec un détecteur multicanaux. Le rayonnement incident de longueur d'onde 514,5nm est produit par un laser à argon ionisé avec une puissance appliquée de 10 mW pour

éviter la dégradation de l'échantillon. Les temps d'acquisition sont de 480s par cycle (3 cycles sont appliqués).

La figure 31 présente un exemple de spectre Raman enregistré pour l'échantillon S5. Tous les échantillons de la série possèdent un profil analogue à savoir une bande D symétrique marquée et une bande G asymétrique typique de carbones amorphes [115]. La présence de carbone est ainsi confirmée.

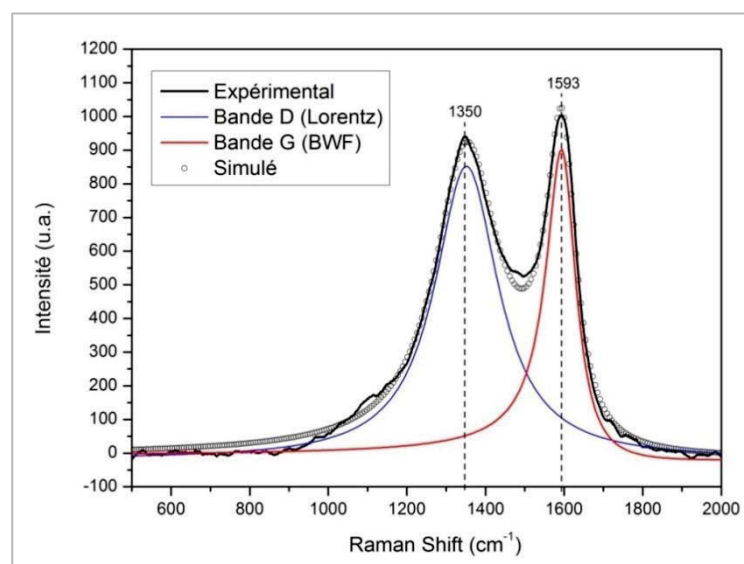


Figure 31 : Spectre Raman de l'échantillon S5 et déconvolution associée

La méthodologie de déconvolution utilisant une fonction lorentzienne pour la bande D et une fonction BWF pour la bande G est appliquée à l'ensemble des échantillons. Le tableau 6 regroupe les principales grandeurs associées :

échantillon	Largeur de la bande G (en $\text{cm}^{-1}$ )	Position bande G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Rapport $I_D/I_G$	Longueur de cohérence $L_a$ (en nm)
S1	111	1589	1,4	1,60
S2	97	1605	1,2	1,48
S3	102	1599	1,6	1,71
S4	99	1602	1,2	1,48
S5	98	1593	1,7	1,76
S6	105	1592	1,5	1,66
S7	104	1601	1,9	1,86
S8	97	1600	1,5	1,66

Tableau 6 : Caractéristiques des différents échantillons par spectroscopie Raman

On peut constater que globalement, la largeur à mi-hauteur de la bande G est proche de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est analogue à celle rencontrée par Urbonaite et al. obtenue pour des TiC-CDC synthétisés par voie chlore à  $1000^\circ\text{C}$  [104]. De plus, d'après le rapport  $I_D/I_G$  de ces échantillons, ils appartiennent au tout début de l'étape 2 du modèle de Ferrari et Robertson : leur structure est majoritairement représentée par des nanocristallites de graphite. Un faible taux de carbone  $\text{sp}^3$  n'est pas à exclure. La longueur de cohérence moyenne proche de 1,7 nm est relativement faible et en accord avec ce type de structure. Cela confirme l'observation en DRX où aucune structuration cristallisée du carbone n'avait été détectée.

### 2.2.4. Morphologie

Comme il a été vu précédemment, la variation des conditions de fluoration conduisent à des avancements de réactions différents. Ainsi, des transformations morphologiques ont pu être identifiées à travers les différents échantillons. Un mécanisme de transformation du carbure de titane en carbone est présenté en figure 32 par microscopie électronique à balayage (MEB). Le microscope utilisé est un ZEISS Supra opérant à 3 kV.

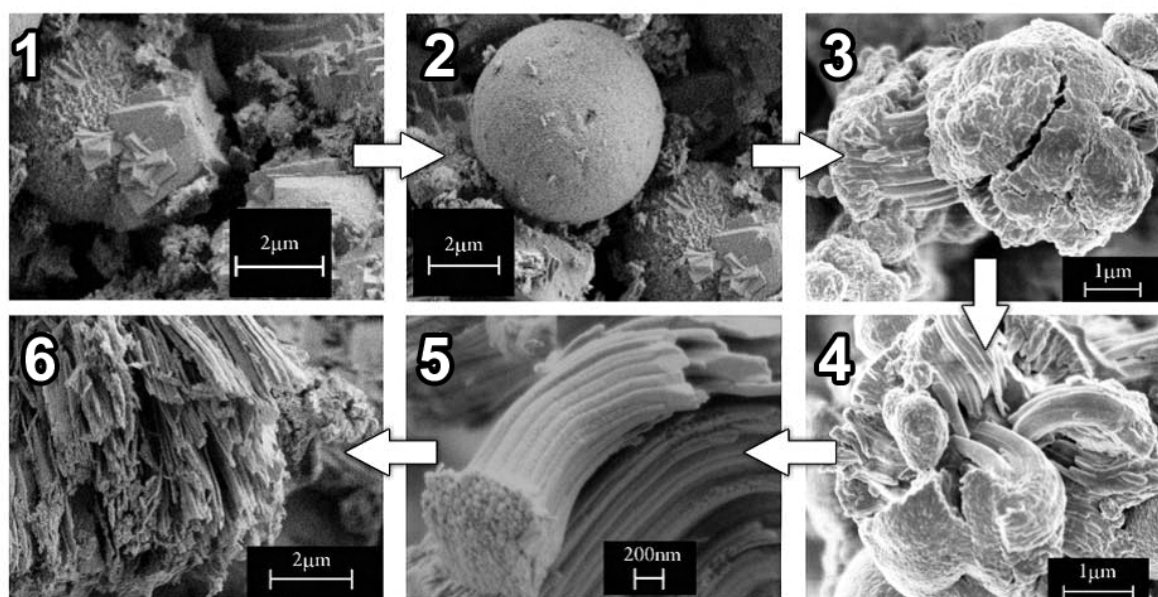


Figure 32 : Images MEB relatives à la transformation de TiC en carbone par fluoration (étapes 1 et 2 : S2, étapes 3 et 4 : S3, étapes 5 et 6 : S5)

La première étape est représentée par une morphologie en bloc compact caractéristique du carbure de titane avec des plans de cristallisation définis liés à sa structuration cubique. Cette structure disparaît progressivement au profit de sphères de diamètres médians compris

entre 2 et 6  $\mu\text{m}$  (étape 2). Ces sphères, issues de la formation conjointe de carbone et de fluorure de titane, présentent une structure poreuse comme on peut le constater sur la figure 33.

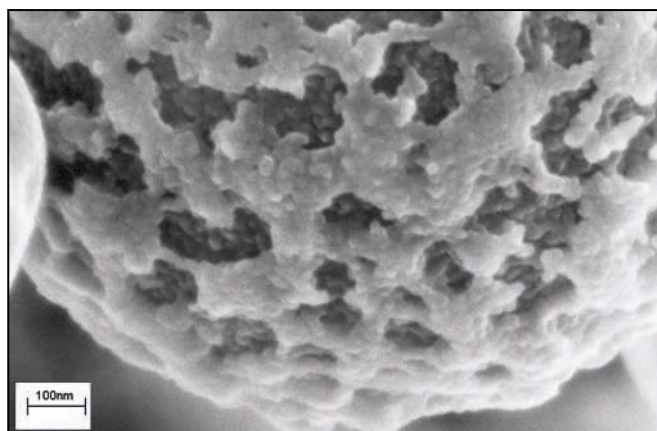


Figure 33 : Image MEB d'une sphère de l'étape 2 du mécanisme de fluoration de TiC

On remarque que ces sphères sont formées d'une première enveloppe non uniforme présentant des canaux de diffusion d'approximativement 100 nm de diamètre recouvrant une structure plus compacte composée d'agrégats de particules de 20 nm de diamètre. Cette surcouche est vraisemblablement composée majoritairement de  $\text{TiF}_3$  (composé blanc isolant induisant une mauvaise propagation des électrons lors de l'analyse (charge)) qui joue ainsi un rôle de protection d'une partie du carbone formé. Cette structuration particulière permet en outre la diffusion du fluor à l'intérieur de la sphère afin que la réaction de conversion puisse se poursuivre. Dans le cas où ces sphères n'auraient pas été poreuses, la conversion du carbure en carbone aurait été limitée à la périphérie des grains et il aurait été difficile d'obtenir des taux d'avancement supérieurs à 90% comme c'est le cas pour S5 et S6 notamment.

A partir d'une certaine limite de taille, ces sphères se fractionnent (étape 3) certainement à cause de l'expansion volumique du carbone qui impose de fortes contraintes mécaniques dans la structure à cause de son caractère poreux et peu dense. Il est à noter que ce fractionnement s'opère préférentiellement selon une seule direction de l'espace (étape 4) en formant des blocs de fibres accolées dont la base est commune. Au fur et à mesure de la conversion, ces blocs de fibres se fragmentent transversalement à leur longueur (étape 5). Ces fibres présentent un diamètre de l'ordre de 50 nm avec à une extrémité, une texturation à tendance poreuse similaire à la surface des sphères de l'étape 2 et à l'autre extrémité des terminaisons irrégulières issues de la fragmentation des fibres. Le stade final de la conversion est matérialisé



par l'étape 6 où un important réseau de fibres est présent en forte quantité corroborant la forte proportion de carbone détecté dans l'échantillon S5.

Afin de détecter la présence éventuelle de nanostructures particulières dans le carbone formé par fluoration, des clichés par microscopie à transmission (TEM) ont été réalisés par l'équipe de D. IVANOV à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse.

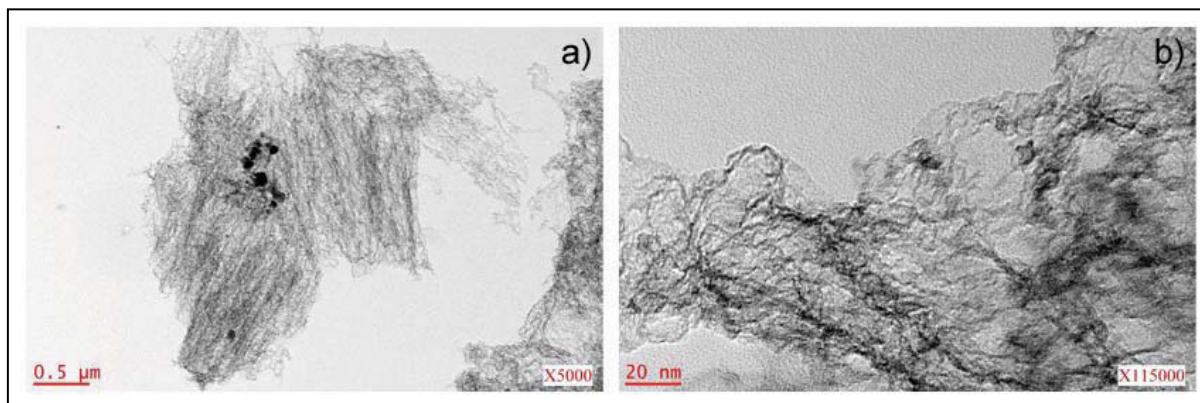


Figure 34 : Images TEM de l'échantillon S5

Comme on peut le constater sur les images de l'échantillon S5, on ne révèle la présence d'aucune bande graphitique ou de structures organisées : seule une morphologie principalement amorphe (avec la présence de quelques rares plans incurvés de graphène) est visible. Néanmoins ces résultats sont cohérents avec ce qui a été rapporté par chloration [103, 116] et par rapport aux faibles températures de synthèse de fluoration de cette étude : des structures organisées type bandes graphitiques n'apparaissent qu'à partir de 800°C par chloration et une graphitisation marquée du carbone n'est observée qu'à partir de 1000°C.

On peut noter la présence d'îlots de plus fort contraste en faible quantité (figure 34a) assimilables au carbure de titane qui corrobore la faible quantité de TiC encore présent dans l'échantillon S5 après fluoration détectée par DRX quantitative.

### 2.2.5. Porosimétrie par adsorption d'azote à 77K

La première utilité de la détermination de la porosité par cette technique est de vérifier si le carbone formé par fluoration de TiC à basses températures est poreux. Ceci n'est pas trivial car les méthodes classiques de synthèse de carbones (à l'exclusion de celle utilisant des agents structurants) n'engendrent généralement le développement de la porosité dans ces derniers que lorsque les températures de synthèses appliquées sont élevées (de l'ordre de 800 à 1000°C

hors activation)[117]. Cette vérification sera effectuée par l'utilisation de la méthode BET sur 10 points dans le domaine 0,05-0,15 en pression relative.

Dans un second temps, s'il s'avère que le matériau est poreux, la détermination de la distribution poreuse sera menée par application du modèle NLDFT « carbone » à géométrie de pore en fente de dimension finie de Micromeritics sur l'intégralité de l'isotherme en adsorption. La stabilité des points de l'isotherme, essentielle pour garantir une détermination correcte de la distribution poreuse surtout dans le domaine des basses pressions relatives ( $P/P^0 < 10^{-3}$ ), est vérifiée par application de différents degrés de lissage du modèle NLDFT : une invariance des maxima de la distribution correspond à l'atteinte de l'état d'équilibre des molécules de l'adsorbat à la surface du matériau.

L'appareillage utilisé est un ASAP 2020 de Micromeritics avec option micropore.

Il convient de noter que la burette d'analyse où est placé l'échantillon a été étalonnée précédemment en volume pour éviter toute rétention d'hélium, servant à la mesure du volume mort, dans les micropores. Cette rétention serait matérialisée par une erreur systématique sur les points de l'isotherme inférieurs à  $P/P^0 = 10^{-6}$  et donc fausserait les premiers points de la distribution des micropores (forme en S). Les conditions de dégazage avant analyse appliquées à cette série d'échantillon sont de 350°C sous une pression de 10  $\mu\text{m}$  de Hg pendant 12 h minimum. Les temps d'équilibre appliqués sont de 300s pour des pressions relatives inférieures à 0,1 et de 30s pour des pressions supérieures.

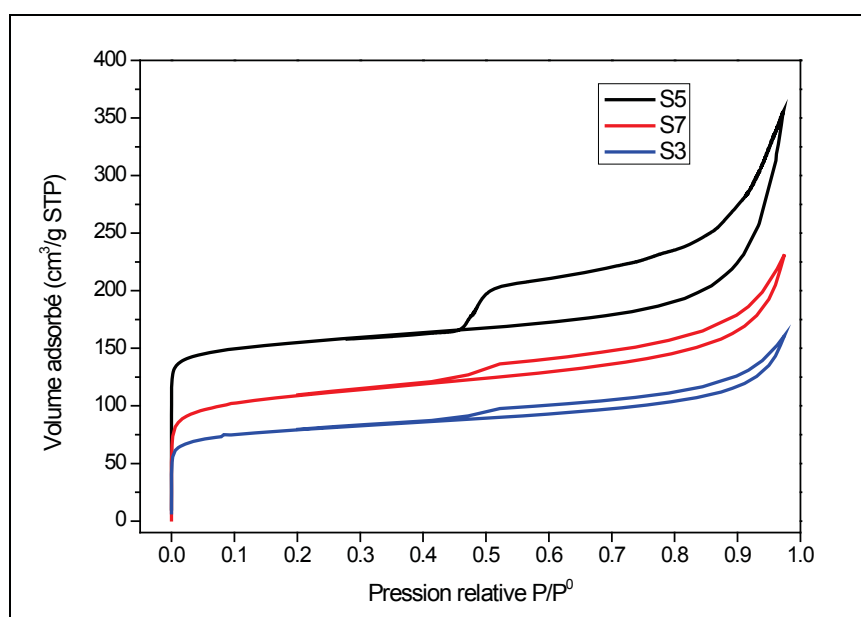


Figure 35 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77K des échantillons S3, S5 et S7



La figure 35 présente les isothermes obtenues sur les échantillons S3, S5 et S7 qui, comme il est montré au tableau 7, possèdent les plus hautes surfaces spécifiques. On peut constater en premier lieu la forte adsorption d'azote à basse pression relative symbolisant la présence de micropores (isotherme de type I). Au-delà de  $P/P_0=0,1$  on note la présence d'une hystérèse entre adsorption et désorption caractéristique d'isothermes de type IV relatifs à des matériaux micro/mésoporeux.

Compte tenu du fait que tous les échantillons sont constitués en proportions variables de carbone, de  $TiF_3$  et de  $TiC$  résiduel, il est nécessaire de discriminer la contribution de chacun de ces constituants.

Les isothermes et les distributions poreuses du carbure de titane et de trifluorure de titane commercial ont été réalisées indépendamment et sont comparées à l'échantillon S5 (figure 36).

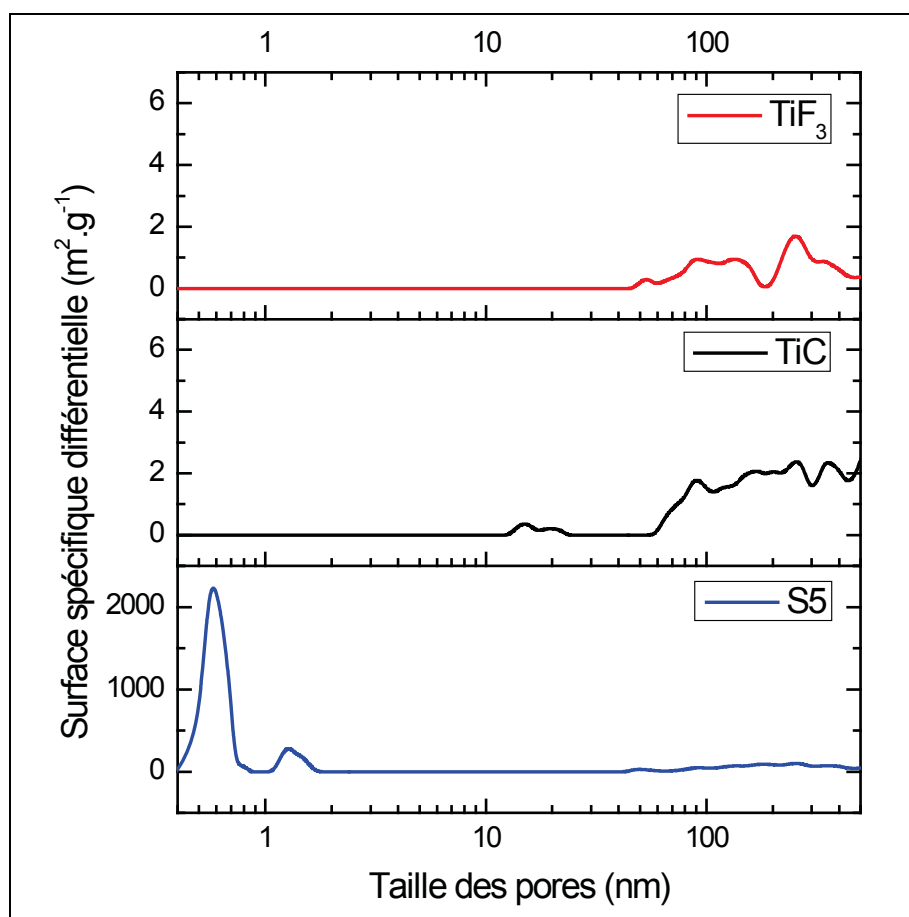


Figure 36 : Comparaison des distributions poreuses de S5, TiC et  $TiF_3$

On peut constater que la contribution à la surface spécifique dans le domaine macroporeux de l'échantillon S5 est similaire aux distributions poreuses de TiC et  $TiF_3$ . De

plus, les surfaces spécifiques de ces deux composés sont faibles ( $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour  $\text{TiF}_3$  et  $\text{TiC}$  respectivement). La contribution microporeuse, qui représente l'essentiel de la surface spécifique, de l'échantillon S5 est donc principalement induite par le carbone. Partant de ce constat, le tableau 7 met en évidence la bonne corrélation entre surfaces spécifiques et pourcentages massiques de  $\text{TiF}_3$  et de carbone : les échantillons S5 et S7 qui ont une surface spécifique de 420 et  $320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  respectivement sont ceux qui possèdent le plus fort ratio  $\% \text{mC} / \% \text{mTiF}_3$ .

Deux régimes semblent apparaître comme le souligne la figure 37. D'une part, un domaine (noté 1) où les échantillons possèdent une faible surface spécifique et un rapport  $\% \text{mC} / \% \text{mTiF}_3$  faible : les fortes quantités de  $\text{TiF}_3$  en surface de grains semblent limiter l'accessibilité de l'azote aux micropores et donne lieu à des surfaces spécifiques arbitrairement amoindries. Pour les aspects volumiques, l'impact de  $\text{TiF}_3$  sera moindre. L'autre domaine (noté 2) est constitué à l'inverse par de hautes surfaces spécifiques et de forts rapports  $\text{C} / \text{TiF}_3$  : la transformation de  $\text{TiF}_3$  en  $\text{TiF}_4$  a permis ainsi de libérer les pores.

	Surface spécifique BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{tot}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) à $P/P^\circ=0,98$	$S_{\text{micro}}$ DFT ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ DFT ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ DFT/ $V_{\text{tot}}$ (%)	$\% \text{mTiC}$	$\% \text{mTiF}_3$	$\% \text{m C}$
S5	420	0,7660	216	0,4537	59	30	15	55
S3	210	0,3919	161	0,0898	23	47	33	20
S4	160	0,2842	67	0,0293	10	37	46	17
S6	160	0,2112	148	0,0428	20	33	36	31
S7	320	0,2792	308	0,0929	33	62	7	31
S8	120	0,3645	43	0,0328	9	24	50	26

Tableau 7 : Principales propriétés d'adsorption et pourcentages massiques de chaque constituant dans l'échantillon

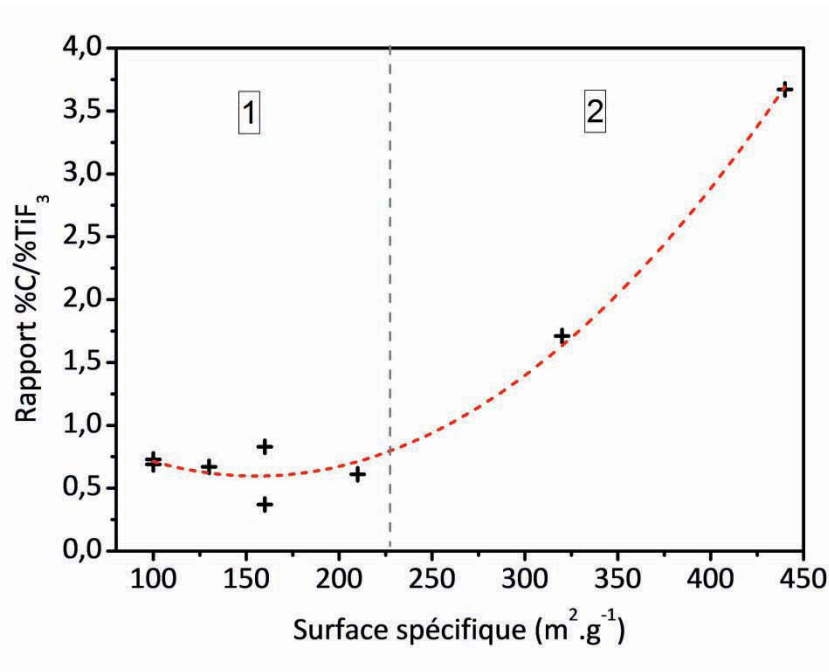


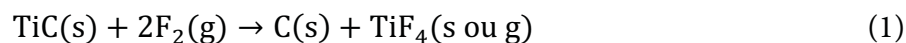
Figure 37 : Corrélation entre surface spécifique et rapport massique carbone/TiF<sub>3</sub>

La distribution poreuse de l'échantillon S5 est représentative de l'ensemble de la série S3 à S8 : un maximum est toujours relevé à 0,59-0,60 nm. On constate que cette distribution est d'une part unimodale (le minimum à 1 nm est un artefact du modèle NLDFT) et très réduite en dispersion. Cette taille de pores est généralement rencontrée dans les CDC synthétisés par voie chlore à des températures de l'ordre de 800°C [103]. Une raison à cela pourrait être en parti l'encombrement stérique plus faible des fluorures de titane par rapport au chlorure de titane TiCl<sub>4</sub> qui conditionne la taille des pores dans le carbone lors de leur formation et dont Gogotsi et al. en avaient précédemment formulé l'hypothèse [26].

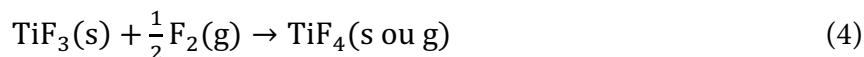
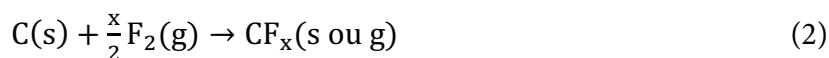
### 3. Conclusion de la fluoration du carbure de titane

L'objectif principal de ce travail était de montrer que la fluoration du carbure de titane pouvait constituer une nouvelle voie de synthèse de carbones. D'après les calculs thermodynamiques réalisés en introduction, la fluoration du carbure titane conduit à la formation de carbone quel que soit la température de synthèse mais avec une faible latitude sur la stœchiométrie TiC/F<sub>2</sub>. Au-delà de la stœchiométrie TiC/F<sub>2</sub> idéale de 1/1,5, la décomposition du carbone formé en fluorocarbones volatiles intervient et pour des rapports supérieurs à 1/3, TiF<sub>3</sub> est converti en TiF<sub>4</sub>. Les différentes expérimentations menées confirment ces hypothèses avec un mécanisme de formation en 2 étapes :

1. La première étape est la formation de carbone à partir de TiC par la relation :



La seconde étape est constituée par la dégradation du carbone et la conversion de  $\text{TiF}_3$  :



Bien évidemment, ce mécanisme s'opère différemment dans le temps selon le grain considéré. Il est donc intéressant de prendre en compte les aspects cinétiques et de diffusion pour comprendre les différents résultats expérimentaux observés, à savoir :

- Le rendement de la réaction (1) est favorisé par une augmentation de la vitesse du flux de  $\text{F}_2$  alors que dans un même temps la dégradation du carbone formé n'est que peu favorisée.
- Une importante conversion du  $\text{TiF}_3$  en  $\text{TiF}_4$  est observée par comparaison du rendement de réaction et de la quantité déterminée par DRX quel que soit le débit de fluor allant de 79 à 98% de dégradation.
- Le carbone formé est significativement moins dégradé en fluorocarbones volatiles que le  $\text{TiF}_3$  avec des taux de dégradation compris entre 0 et 67%. On note néanmoins que l'augmentation de la température et du débit favorise cette transformation. On peut constater qu'aucune fluoration partielle du carbone en  $\text{CF}_x$  solides n'est stabilisée : sa nature hautement divisée et amorphe et la présence de défauts électroniques entraînent une saturation complète de l'atome de carbone par le fluor à l'opposé de la fluoration de carbones structurés où un large panel de carbones fluorés solides à stœchiométrie variable a été atteint [118].

La corrélation des différentes techniques de caractérisation notamment la microscopie électronique à balayage et l'adsorption d'azote permettent de proposer un mécanisme de la fluoration du carbure de titane (figure 38) expliquant la possibilité d'obtenir des avancements de réaction élevés.

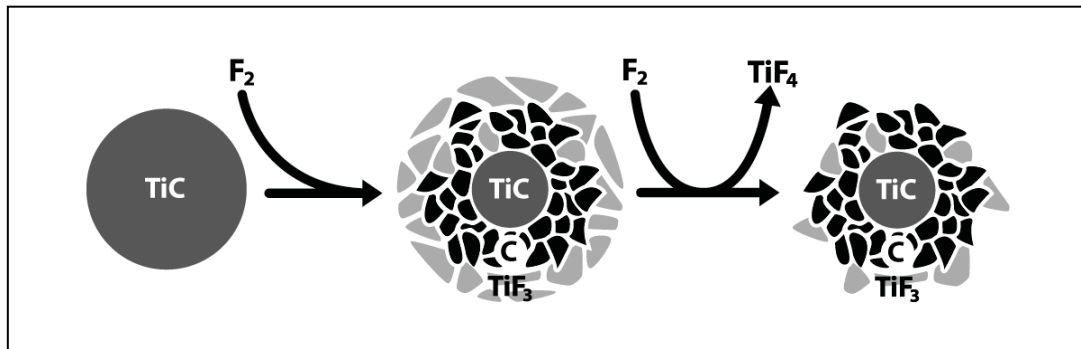


Figure 38 : Mécanisme de la fluoration du carbure de titane

La conversion du carbure conduit à la formation d'une couche de trifluorure de titane en périphérie du carbone formé. Cette couche poreuse est en contact direct avec le fluor moléculaire ce qui induit une forte conversion de celle-ci en tétrafluorure de titane. Cette transformation semble limitée par sa cinétique de réaction car il a été observé que l'augmentation du débit en fluor, donc de sa pression locale, n'impactait que très légèrement la vitesse de cette conversion (figure 27).

Cette couche superficielle limite la diffusion du fluor vers le cœur du grain : il est donc nécessaire d'augmenter la pression locale en fluor pour permettre l'augmentation de l'avancement de la transformation du carbure de titane en carbone tout en diminuant la quantité de  $\text{TiF}_3$  résiduel. Cette couche joue ainsi un rôle de protection vis-à-vis du carbone sous-jacent et limite la formation de carbones fluorés.

La diffusion du fluor à travers la couche carbonée en cours de formation est quant à elle permise par la nature poreuse du carbone : celui-ci est principalement constitué d'ultramicropores de taille régulière de 0,59 nm de diamètre jouant le rôle de canaux de diffusion. Etant donné que des taux d'avancement élevés ont pu être atteints, une diffusion intergranulaire est aussi envisageable entre les grains de carbone pour permettre d'atteindre le cœur du grain de  $\text{TiC}$  non transformé.

Bien que ces carbones obtenus par fluoration possèdent des similitudes avec ceux obtenus par chloration (nature amorphe et caractère principalement  $\text{sp}^2$ ), il a été montré que d'une part la fluoration permettait d'abaisser très significativement les températures de synthèses et que d'autre part, elle octroie la possibilité d'ajouter une modulation supplémentaire de la porosité de ces carbones.

## 4. Propriétés des produits issus de la fluoration de TiC en tant que matériaux d'électrodes de supercondensateurs

### 4.1. Introduction aux supercondensateurs

Devant les problèmes soulevés par l'utilisation des énergies fossiles et l'augmentation des demandes énergétiques, notamment dans le domaine des transports, les recherches dans le domaine du stockage de l'énergie font l'objet d'un effort très important ces dernières années. Parmi les différents systèmes électrochimiques, on peut citer les piles et batteries qui possèdent une grande densité d'énergie mais de faibles densités de puissance comme on peut le constater sur le diagramme de Ragone (figure 39) : ils mettent en jeu des processus faradiques c'est-à-dire des réactions d'oxydo-réduction qui sont limitées en terme de cinétiques de réaction (paramètres clé de la densité de puissance) par les énergies d'activation des réactions et par le transport de masse (transport des réactifs). A l'autre extrémité du diagramme de Ragone, on trouve les condensateurs diélectriques. Ce sont des systèmes à fortes densités de puissance mais à faibles densité d'énergie. Leur fonctionnement est basé sur des processus non faradiques liés à l'accumulation des charges à la surface des électrodes, donc à des phénomènes de surfaces rapides. Ils sont entièrement réversibles car ils n'impliquent aucune transformation chimique ou structurale du matériau d'électrode et possèdent une plus importante durée de vie comparativement aux batteries.

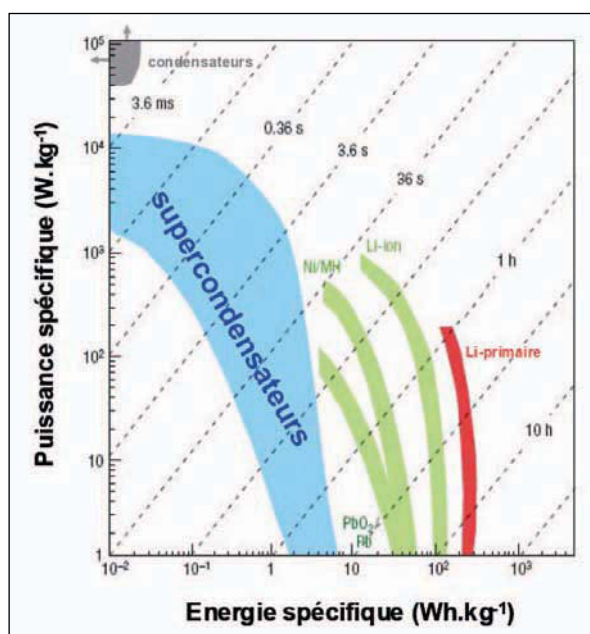


Figure 39 : Diagramme de Ragone : comparaison des principaux systèmes de stockage de l'énergie - densité de puissance en fonction de la densité d'énergie

Entre ces deux types de systèmes électrochimiques, se placent les supercondensateurs. Ils ont fait l'objet ces dix dernières années de plus de 3000 publications et 450 brevets en regard du compromis qu'ils permettent : associer une densité d'énergie correcte tout en étant destinés à des applications de puissance. Ils sont utilisés seuls dans des applications nécessitant un apport bref de puissance (mémoire de sauvegarde, antenne de transmission, alimentation de secours comme par exemple pour l'ouverture d'urgence des portes de l'A380 ou encore pour la récupération de l'énergie de freinage dans le transport). Couplés à des batteries, ils sont probablement une des voies les plus prometteuse pour le véhicule électrique permettant de palier les demandes ponctuelles en puissance et ainsi préserver la durée de vie des batteries (concept Michelin HyLight, Bolloré Bluecar...).



Figure 40 : Illustration de quelques supercondensateurs commerciaux

Ils existent trois grands types de supercondensateurs qui se différencient par leur mode de fonctionnement : les supercondensateurs pseudocapacitifs, les supercondensateurs capacitifs et les supercondensateurs hybrides.

- Les supercondensateurs pseudocapacitifs mettent en jeu des réactions faradiques de surface. Il existe ainsi deux types principaux de supercondensateurs pseudocapacitifs : les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques et ceux à base de polymères conducteurs. La capacité est due à des réactions redox réversibles ayant lieu à la surface du matériau lorsqu'une tension est appliquée. Les matériaux utilisés doivent être insolubles dans l'électrolyte utilisé, posséder une grande conductivité électronique et une surface spécifique élevée. On peut citer par exemple l'oxyde de ruthénium qui peut posséder une capacité d'environ  $790 \text{ F.g}^{-1}$  [119] mais dont le coût et la toxicité limitent son utilisation. Pour ces raisons, l'oxyde de manganèse lui est souvent préféré avec des performances de l'ordre de  $50$  à  $500 \text{ F.g}^{-1}$  [120, 121].

Néanmoins, en raison des réactions faradiques à l'origine du stockage de l'énergie, les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques ont des durées de vie faibles ce qui limitent leur industrialisation. C'est pour le même type de raison (instabilité durant le cyclage) que les polymères conducteurs comme le poly(3-méthylthiophène), malgré leur faible coût et leurs fortes densités de puissance et d'énergie ( $4000\text{W.kg}^{-1}$  et  $10\text{Wh.kg}^{-1}$  respectivement [122]) ne connaissent pas de transposition industrielle.

- Les supercondensateurs hybrides sont composés de deux électrodes dissymétriques : une électrode est de type capacitif et l'autre de type pseudocapacitif ou batterie. Ces supercondensateurs essayent de tirer parti de chaque type de fonctionnement. L'électrode pseudocapacitive permet d'obtenir une grande densité d'énergie, l'électrode capacitive permet d'obtenir une grande densité de puissance.

- Les supercondensateurs capacitifs ou à double couche électrochimique (EDLC) ont un mode de charge/décharge qui est basé sur l'adsorption réversible des ions à l'interface matière active/électrolyte formant une double couche électrochimique décrite pour la première fois par Helmholtz [123]. Leurs performances sont donc largement conditionnées par la nature et la porosité du matériau d'électrode. Les supercondensateurs carbone/carbone sont des supercondensateurs à double couche électrochimique. C'est ce type de supercondensateur qui va faire l'objet de cette étude.

Si les performances électrochimiques d'un supercondensateur sont conditionnées par de multiples paramètres comme le type de cellule utilisé pour les tests (collecteur de courant, distances entre les électrodes) ou le type d'électrolyte (aqueux, organique ou liquide ionique qui impose le potentiel applicable et la conductivité), le matériau d'électrode reste l'élément décisif quant à l'obtention de bonnes performances.

Concernant les supercondensateurs carbone/carbone, il a longtemps été acquis que les micropores étaient trop petits pour permettre l'adsorption des ions solvatés et que seuls les pores dont le diamètre est de deux à trois fois supérieur au diamètre des ions solvatés sont idéaux pour stocker les ions dans la double couche électrochimique comme l'ont démontré Endo et al. [124]. Les ions solvatés utilisés ayant des diamètres de l'ordre du nanomètre, la taille idéale des pores est donc dans le domaine mésoporeux. Ils expliquent que la non linéarité de la capacité avec la surface spécifique vient du fait que toute la surface accessible par l'azote, qui est de faible taille, ne l'est pas par les ions de l'électrolyte. La non accessibilité des pores trop petits par les ions de l'électrolyte explique également le fait que les capacités



obtenues en milieu aqueux sont plus grandes que celles obtenues en milieu organique car les ions solvatés en solution aqueuse sont plus petits qu'en solution organique. D'autres auteurs [125, 126] montrent que les micropores ne sont pas accessibles aux ions solvatés et ne contribuent pas à la capacité. C'est pour ces raisons que les recherches ont donc longtemps porté sur le développement de carbones mésoporeux, dont la taille des pores semblait être optimale pour l'adsorption. Les méthodes de synthèse les plus courantes sont l'activation physique ou chimique de charbons ou la carbonisation de matériaux (silice, aluminosilicate) mésoporeux type MCM ou SBA-15 comme il a été présenté au premier chapitre. Les capacités maximales obtenues sont de l'ordre de  $100 \text{ F.g}^{-1}$  en milieu organique, ce qui pourrait constituer une limite pour les charbons actifs mésoporeux.

Si plusieurs auteurs ont rapportés que les micropores pouvaient contribuer à la capacité par déformation du cortège de solvation des ions de l'électrolyte [127-129] en utilisant des charbons actifs comme matériau d'électrode, l'apparition de nouveaux carbones nanoporeux, aux distributions réduites de tailles de pores que sont les carbones dérivés de carbures, a permis de mettre en évidence l'impact des nanopores sur la capacité.

Les travaux de Chmiola et al. [50] sur des carbones dérivés de carbure de titane et de carbure de zirconium en milieu aqueux ont montré que lorsque l'on augmente le volume des micropores dont la taille est inférieure à 2 nm, la capacité normalisée augmente et à l'inverse, la capacité diminue lors de l'augmentation du volume des pores dont la taille est supérieure à 2 nm. Ceci a permis de montrer que les micropores participent largement à la capacité de la double couche électrochimique. Ils ont également mis en évidence que les pores inférieurs à 1 nm participent fortement à la capacité en milieu tétraéthylammonium tétrafluoroborate ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) dans l'acétonitrile. Les capacités obtenues avec les TiC-CDC dont la taille de pores est de 0,76 nm sont 50 % plus grandes que celles observées avec les charbons actifs utilisés habituellement ( $140 \text{ F.g}^{-1}$  pour les TiC-CDC contre  $\sim 90 \text{ F.g}^{-1}$  pour des charbons actifs). La figure 41 a) montre l'évolution de la capacité normalisée en fonction de la taille des pores des CDC utilisés. La capacité normalisée augmente légèrement lorsqu'on augmente la taille des pores au-delà de 2 nm, c'est pour cette raison que la taille idéale des pores semblait être dans le domaine des petits mésopores (2-3 nm). Cependant, lorsqu'on utilise des pores dont le diamètre est inférieur au nanomètre, on constate une augmentation importante de la capacité normalisée (multipliée par trois). La figure 41 b) illustre les phénomènes qui ont lieu dans les pores. Dans les mésopores larges, diamètre supérieur à 2 nm (zone I), la formation de la double couche électrochimique est possible. Lorsque la taille des pores diminue (zone II), une

quantité moindre d'ions solvatés accède à la porosité et la capacité diminue. L'adsorption des ions dans les micropores dont le diamètre est inférieur à 1 nm (zone III) nécessite la déformation de la couche de solvatation entraînant une diminution de la distance ion/paroi et une augmentation importante de la capacité.

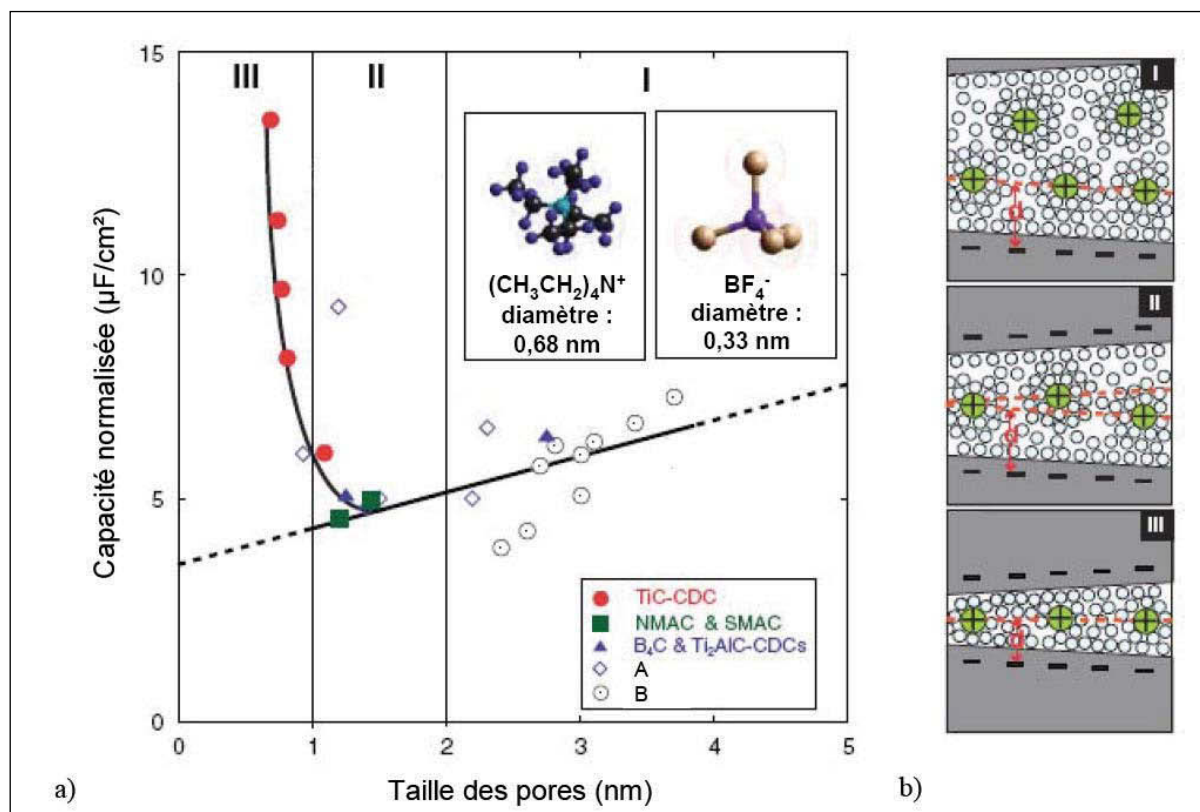


Figure 41 : a) Variation de la capacité spécifique en fonction de la taille des pores pour des charbons actifs mésoporeux et des CDC microporeux, b) Illustration de l'adsorption des ions dans les micropores [50] – A : [130] et B : [131]

On peut constater en outre, que les capacités maximales sont obtenues pour des tailles de pore inférieures à la taille des ions solvatés. L'obtention de capacités élevées est donc expliquée par le fait que lorsque les ions sont adsorbés, la couche de solvatation des ions se déforme et donc que la distance ion/carbone diminue. Ces résultats constituent un changement d'orientation dans la conception du stockage des charges dans les carbones poreux et ouvrent donc le champ d'investigation aux carbones microporeux, dont font partie, comme il a été vu précédemment, les carbones issus de la fluoration de TiC.

## 4.2. Méthodologie de caractérisation électrochimique des CDC

La voltammétrie cyclique est une technique de caractérisation utile pour étudier les supercondensateurs. Cette technique permet principalement de vérifier qu'une matière active a bien un comportement capacitif et de contrôler la fenêtre de stabilité en potentiel d'un supercondensateur lorsque l'on modifie les matériaux le composant (électrolyte, matière active...). Un balayage en tension à vitesse constante est imposé à la cellule. Le potentiel varie linéairement avec le temps. Cette technique consiste à inverser le sens du balayage en potentiel à un potentiel donné afin d'observer la réponse « retour » qui permet d'obtenir des informations sur la réversibilité des phénomènes. La réponse en courant en fonction du potentiel est enregistrée lors du cycle charge/décharge. Comme le montre la figure 42 a), le voltamogramme d'un supercondensateur idéal est rectangulaire dénotant la parfaite réversibilité des phénomènes électrochimiques. Les écarts observés (figure 42 b) et c)) à cette forme rectangulaire sont expliqués par l'existence de résistance en série ou en parallèle (résistances de contact et résistance de l'électrolyte dans les pores). On peut également mettre en évidence des réactions faradiques parasites par la présence de pic d'oxydation ou de réduction. L'allure du voltamogramme d'un supercondensateur réel est donnée par la figure 42 d).

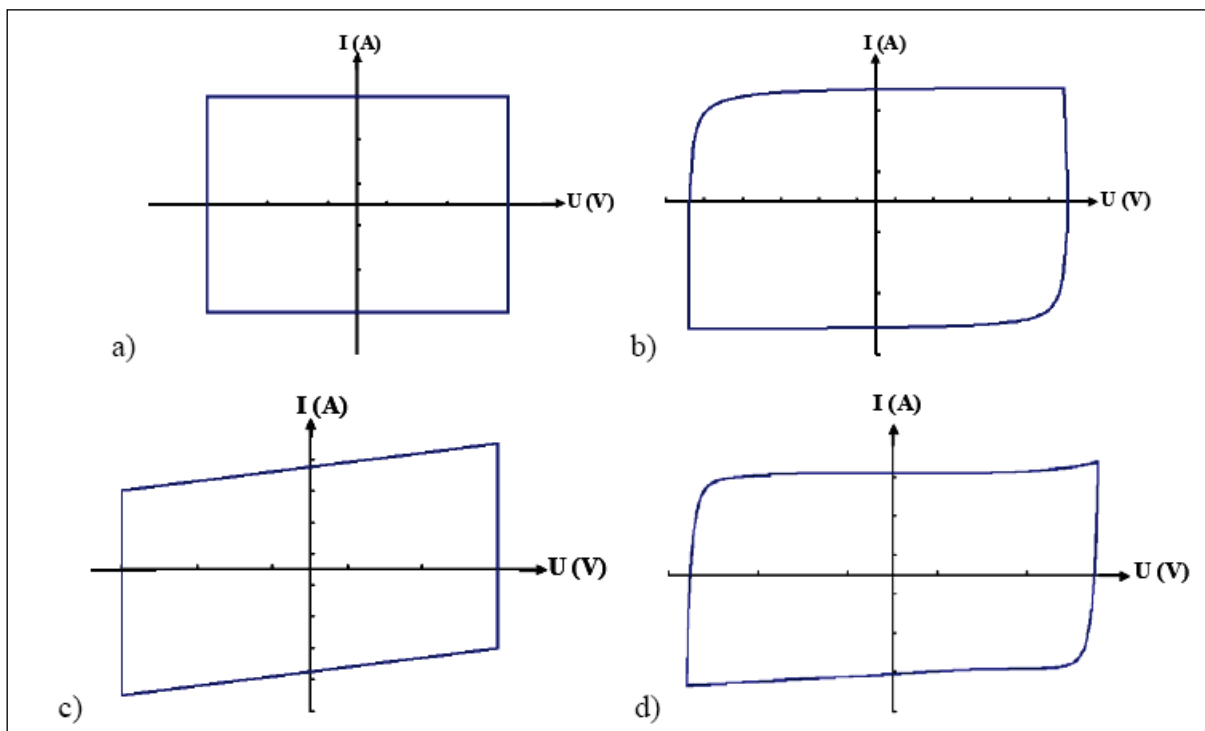


Figure 42 : Voltamogramme d'un supercondensateur idéal (a), d'un condensateur et d'une résistance montés en série (b) ou en parallèle (c) et d'un supercondensateur réel (d)

L'intensité du courant  $i$  est liée à la capacité  $C$  et à la vitesse de balayage  $v$  par la relation  $I=Cv$ . La capacité massique en fonction du potentiel est donc donnée par la relation suivante :

$$C(U) = \frac{2 \cdot I(U)}{v \cdot m} \quad (11)$$

Avec  $m$  la masse de matière active (en g)

Le facteur 2 provient du fait que la capacité du supercondensateur résulte de la capacité des deux électrodes en série [132]. Le calcul de la capacité gravimétrique est donc basé sur l'intégration de l'enveloppe du voltamogramme (soit en prenant les tangentes aux courants anodiques et cathodiques lorsque l'enveloppe présente un profil rectangulaire ou en procédant à une intégration de l'enveloppe capacitive)

L'impédance d'un supercondensateur peut être caractérisée par spectroscopie d'impédance complexe. A une tension donnée, une variation de tension sinusoïdale de faible amplitude (typiquement  $\pm 5$  mV) et de fréquence  $f$  (pulsation  $\omega$ ) connue est appliquée à la cellule. La spectroscopie d'impédance électrochimique est obtenue par un balayage à différentes fréquences, typiquement entre 10 kHz et 10 mHz. L'impédance complexe est définie par le rapport entre la tension appliquée et le courant réponse :

$$Z_{\omega} = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_m}{I_m} \exp(-j\varphi) \quad (12)$$

L'impédance complexe est composée d'une partie réelle, correspondant aux effets résistifs, et d'une partie imaginaire, correspondant à la capacité. La variation d'impédance est généralement représentée dans le plan de Nyquist : l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance ( $-Z''$ ) est tracée en fonction de sa partie réelle ( $Z'$ ) pour différentes fréquences. A haute fréquence, l'impédance tend vers une résistance pure et, à basse fréquence, l'impédance tend vers une capacité pure. La partie à basse fréquence, qui correspond au comportement capacitif du supercondensateur, est caractérisée par une droite quasiment verticale et prend en compte tous les phénomènes cinétiques. Lorsque la fréquence augmente on observe la transition entre les comportements capacitif et résistif du supercondensateur, appelée fréquence de coude. La partie à haute fréquence, qui correspond au comportement résistif du supercondensateur, est appelée région de Warburg et correspond aux différentes résistances du supercondensateur.

### 4.3. Mise en place de l'étude électrochimique et comparaison à des carbones de référence

En premier lieu, il convient de noter qu'aucune caractérisation électrochimique de supercondensateurs n'avait été réalisée au laboratoire avant la présente étude. Il a donc été nécessaire de mettre en place un protocole de test adapté en utilisant des matériaux carbonés de référence, en gardant à l'esprit que le but recherché ici est de mettre en évidence un éventuel potentiel des carbones obtenus par fluoration de TiC en tant que matériau d'électrode de supercondensateur.

L'appareillage utilisé pour les caractérisations électrochimiques est un banc de cyclage galvanopotentométrique Biologic VMP2-Z avec une voie de mesure d'impédance complexe.

Les cellules utilisées sont de type « Swagelok » à deux électrodes (étant donné l'absence d'électrode de référence). Les collecteurs de courant sont des disques de 12mm de diamètre en inox sur lesquels sont déposés le matériau actif et les additifs. La membrane séparatrice entre les deux électrodes est constituée de fibre cellulosique de type Whatman 3. Un film de polypropylène permet d'éviter le contact électrique entre les collecteurs et le corps de la cellule d'analyse en inox.

La procédure de réalisation des électrodes qui est apparue la plus satisfaisante en terme de conductivité et de mise en forme de l'électrode après différents essais est la suivante : un mélange composé de 85% en masse de matériau actif, 7,5% de PVDF jouant le rôle de liant au mélange et 7,5% de noir d'acétylène (pour assurer la conductivité électrique, le mélange carbone/TiF<sub>3</sub> étant isolant pour certaines proportions relatives) est agité pendant 12h dans l'éthanol à température ambiante. Puis le mélange est déposé à la surface des collecteurs préalablement nettoyés avec une solution de soude à 1M [47] et à l'éthanol. L'éthanol, jouant le rôle de milieu dispersant, est ensuite évaporé de la surface du collecteur en laissant les dépôts 1h à 60°C dans une étuve. La masse d'une électrode déposée est en moyenne de 4±0.5 mg avec une différence maximum entre les électrodes de 0,5 mg.

Les électrolytes utilisés dans le cadre de cette étude sont uniquement aqueux : les électrolytes aqueux présentant une plus grande facilité de mise en œuvre que les électrolytes organiques. L'acide sulfurique à 1mol.L<sup>-1</sup> et l'hydroxyde de potassium à 6 mol.L<sup>-1</sup> ont été choisis pour mettre en évidence le comportement des matériaux en milieu acide et basique respectivement.

Afin de pouvoir dresser une comparaison des performances obtenues par l'utilisation des carbones obtenus par fluoration de TiC comme matériau d'électrode de supercondensateur symétrique, il a été choisi de les comparer à des carbones microporeux. Le premier matériau utilisé, noté AC1, est un carbone commercial obtenu par pyrolyse d'une résine phénolique puis activé par H<sub>2</sub>O. Sa distribution de tailles de pores, comme on peut le constater sur la figure 43, est située dans le domaine microporeux avec, néanmoins, une contribution importante de pores compris entre 1 et 2 nm.

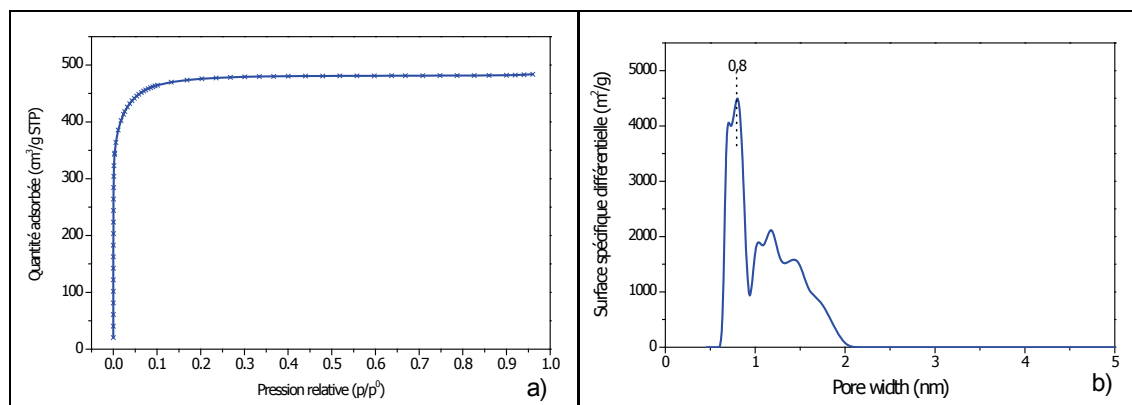


Figure 43 : Adsorption d'azote à 77K pour l'échantillon AC1 : a) isotherme et b) distribution poreuse par NLDFT

Le deuxième carbone utilisé est obtenu par chloration de SiC-6H à 1000°C. Une présentation détaillée de ce carbone purement microporeux est donnée au chapitre 3. Sa distribution poreuse présente un maximum à 0,65 nm avec une contribution bien moins importante des pores de taille supérieure à 1nm comparativement à AC1. Il est noté SiC-CDC1.

La figure 44 présente les 100 premiers cycles pour ces deux carbones : on observe que l'enveloppe capacitive est stable à partir de 10 cycles.

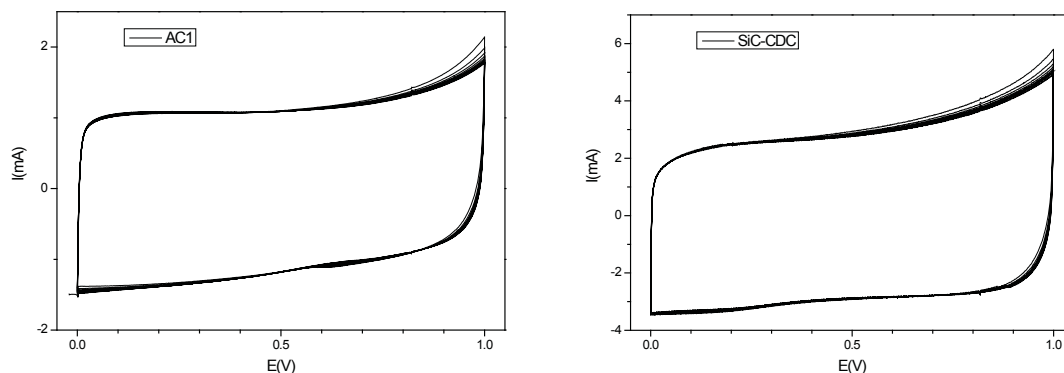


Figure 44 : Représentations des 100 premiers cycles par voltammétrie cyclique à  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  pour AC1 et SiC-CDC respectivement dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Les résultats obtenus par voltammétrie cyclique rapportés à la capacité gravimétrique sur ces matériaux sont présentés en figure 45:

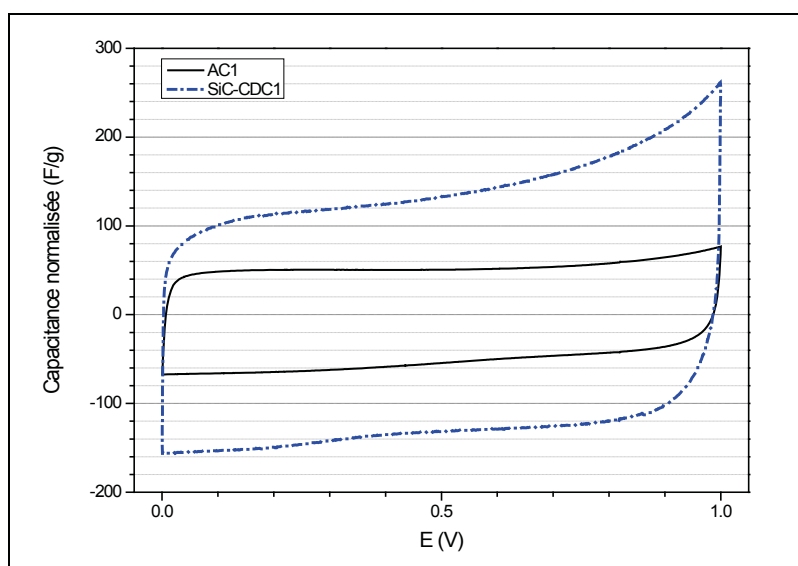


Figure 45 : Voltammétrie cyclique à  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de AC1 et SiC-CDC1 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1M}$  au 50<sup>ème</sup> cycle

La forme du voltamogramme lors de la décharge donne des indications sur la résistance des cellules. Lors de la décharge, l'écart à la forme rectangulaire idéale du voltamogramme renseigne sur la résistance de l'électrolyte dans les pores de la matière active, c'est-à-dire sur la facilité qu'ont les ions à s'adsorber ou se désorber à la surface du carbone. On peut constater pour ces deux carbones que le profil rectangulaire du voltamogramme est maintenu : un comportement capacitif sans phénomène redox est observé.

On peut néanmoins constater que les capacités observées sont différentes : bien que la valeur intrinsèque de surface spécifique de AC1 soit nettement supérieure à celle de SiC-CDC1 (respectivement 1620 et 1020  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), la capacité normalisée en fonction de la masse de matériau actif est plus élevée dans le cas de SiC-CDC1 (130  $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$  contre 55  $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$  pour AC1). Il semblerait, comme il a été évoqué précédemment, que la diminution de tailles de pores influe sur la capacité étant donné que la taille des pores minimale de SiC-CDC1 (0,65 nm) est plus faible que celle de AC1 (tout en restant supérieure à la taille des ions de l'électrolyte qui est de 0,31 nm pour l'ion sulfate non solvate).

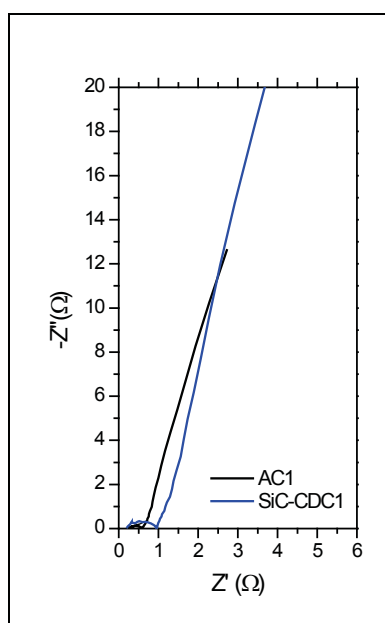


Figure 46 : Diagramme de Nyquist des échantillons AC1 et SiC-CDC1, obtenu par spectroscopie d'impédance complexe entre 10mHz et 10kHz dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M après 100 cycles à  $10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance complexe confirment le comportement capacitif de ces carbones avec une pente quasi verticale à basse fréquence. La valeur de la partie réelle de l'impédance lorsque la partie imaginaire est nulle correspond à l'ESR (ensemble des résistances en série du supercondensateur). On peut remarquer ici des valeurs faibles de l'ESR avec 0,6 et 0,9  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  pour AC1 et SiC-CDC1 respectivement (la surface d'électrode étant de 1,14  $\text{cm}^2$ ). Ceci témoigne en grande partie du caractère conducteur de ces matériaux qui sont synthétisés à hautes températures et témoignent donc d'un caractère graphitique marqué. Des valeurs similaires ont été observées par Largeot [132] sur des TiC-CDC synthétisés par voie chlore avec des valeurs comprises entre 0,65 et 0,8  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .



#### 4.4. Tests électrochimiques des carbones obtenus par fluoration de TiC

Afin de disposer de suffisamment de matériau pour pouvoir procéder aux tests électrochimiques des carbones obtenus par fluoration de TiC, un nouvel échantillon noté S9 a été réalisé à 130°C. Celui-ci est composé de 64%, 8% et 28% de carbone, TiC et TiF<sub>3</sub> respectivement, pourcentages massiques déterminés comme précédemment par DRX quantitative. Sa surface spécifique est de 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Il sera comparé à l'échantillon S4 (37%TiC, 46%TiF<sub>3</sub> et 17% C) qui représente le cas opposé avec un rapport massique TiF<sub>3</sub>/C proche de 3 :1.

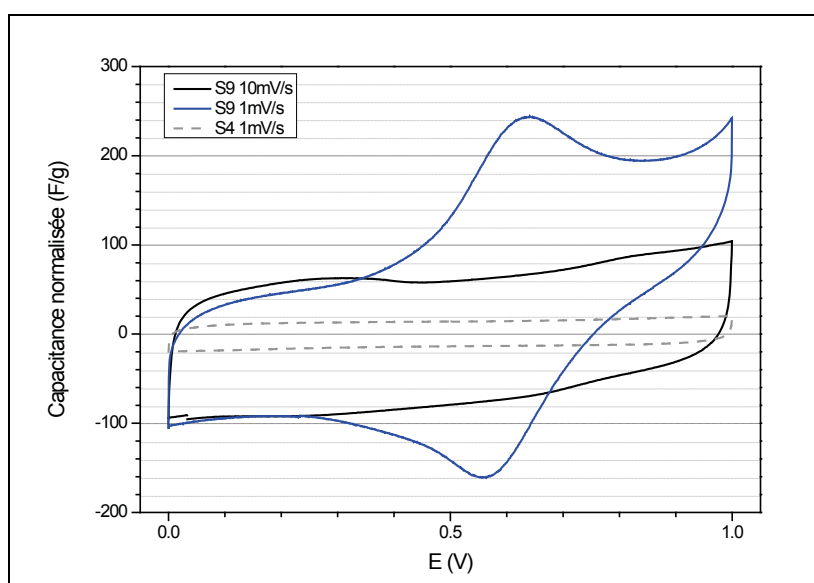


Figure 47 : Voltammétrie cyclique des échantillons S4 et S9 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup>

Tout d'abord, comme on peut le constater sur la figure 30, l'échantillon S4 présente une faible capacité proche de 17F.g<sup>-1</sup>. Ce résultat est à rapprocher du faible pourcentage de carbone présent dans le matériau comparativement à TiF<sub>3</sub>. Néanmoins si on rapporte la capacité gravimétrique en fonction du carbone présent uniquement, on aboutit à une valeur proche de 100F.g<sup>-1</sup> similaire à celle que l'on pourrait obtenir théoriquement pour S9.

Pour l'échantillon S9, on note que pour une vitesse de balayage relativement rapide de 10mV.s<sup>-1</sup>, le profil du voltammogramme est caractéristique d'un comportement capacitif lié au carbone à nuancer néanmoins par comparaison avec AC1 et SiC-CDC1. Aucun phénomène redox n'est observé dans ce cas et une capacité de l'ordre de 69F.g<sup>-1</sup> est obtenue, valeur modérée qui dénote quand même d'un certain potentiel de ce matériau. Au contraire, lorsque que la vitesse de balayage est faible (1mV.s<sup>-1</sup>), on observe la présence de pics cathodiques et

anodiques marqués, séparés par une différence de potentiel de 0,1V. De tels pics, assimilables à des phénomènes pseudocapacitifs, peuvent être rencontrés dans deux cas de figures préférentiellement : le premier est la présence de groupements fonctionnels oxygénés à la surface du carbone et le second est la présence d'un composé inorganique qui serait oxydé/réduit durant le cyclage.

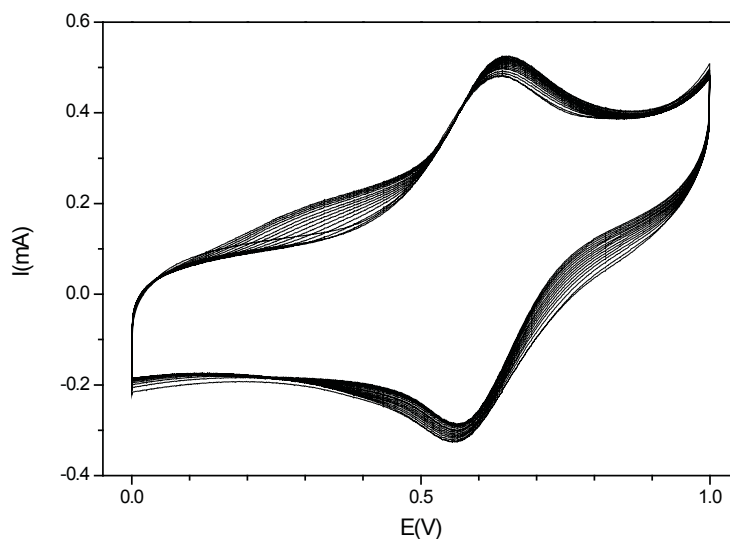


Figure 48 : Voltammogrammes des 50 premiers cycles de l'échantillon S9 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $1 \text{ mV.s}^{-1}$

La présence de groupements fonctionnels à la surface du carbone peut impacter très fortement les performances du supercondensateur. Plusieurs travaux de Béguin et al. [133, 134] ont montré que la présence de forts taux d'oxygène dans le matériau permettait l'obtention de hautes valeurs de capacités gravimétriques et ceci en dépit de surfaces spécifiques modérées. Un exemple significatif, est le cas de carbones synthétisés par pyrolyse de biopolymère, en l'occurrence d'alginate de sodium. La pyrolyse à  $600^\circ\text{C}$  de ce précurseur conduit à la formation d'un carbone à tendance microporeuse à la surface spécifique modérée ( $S_{\text{BET}} = 273 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) mais avec un taux d'oxygène de 15%at. Les hautes valeurs de capacité obtenues sont proches de  $200 \text{ F.g}^{-1}$  (dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et ont été attribuées à la présence de groupements quinone, phénol et éther à la surface du carbone qui interviennent dans des réactions redox. Si les voltammogrammes associés présentent des épaulements similaires en position à ceux observés en figure 47, des différences notables apparaissent : lors de la présence de groupements oxygénés, les voltammogrammes présentent une déformation au profil rectangulaire quelle que soit la vitesse de balayage, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon S9 où seule une basse vitesse de balayage de  $1 \text{ mV/s}$  met en évidence ces phénomènes qui sont

vraisemblablement liés à des cinétiques de réaction lentes. De plus, de faibles taux d'oxygène sont attendus pour les carbones synthétisés par fluoration de TiC (comme c'est le cas par chloration de TiC) : seules des fonctionnalisations de surface post-réaction sont possibles mais sont vraisemblablement très limitées étant donné la faible quantité de défauts électroniques à la surface du carbone.

Une autre explication de la présence de cette pseudocapacité pourrait être due au fluorure de titane  $TiF_3$  qui pourrait être oxydé ou réduit durant le cyclage et qui pourrait expliquer que la cinétique de ces phénomènes soit lente et uniquement détectable à basse vitesse de cyclage. Les travaux de Li et al. [135] ont montré le caractère réversible de la réduction de  $TiF_3$  dans des systèmes Li- $TiF_3$ , ce qui tend à souligner que des phénomènes redox liés à  $TiF_3$  pourraient être envisageables dans le cas présent (les potentiels standards des couples  $Ti/Ti^{3+}$  et  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  sont de 2,188 et 0,37V respectivement).

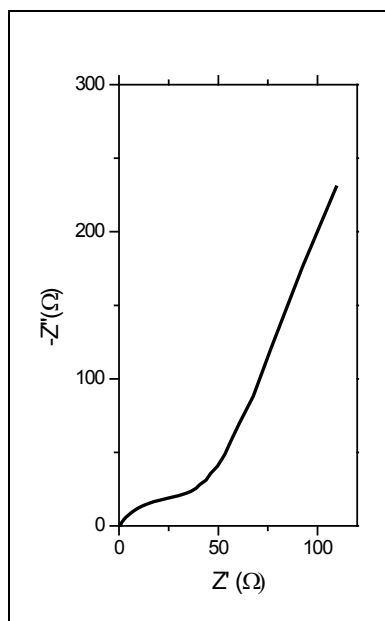


Figure 49 : Diagramme de Nyquist de S9 obtenue par spectroscopie d'impédance complexe entre 10mHz et 10kHz dans  $H_2SO_4$  1M

La spectrométrie d'impédance confirme ce qui a été évoqué précédemment : une grande valeur de l'ESR proche de  $35\Omega.cm^2$  est observée pour l'échantillon S9 en grande partie sûrement due au fluorure résiduel isolant.

Les échantillons S4 et S9 ont aussi été testés en voltammétrie cyclique dans KOH à  $6 mol.L^{-1}$ .

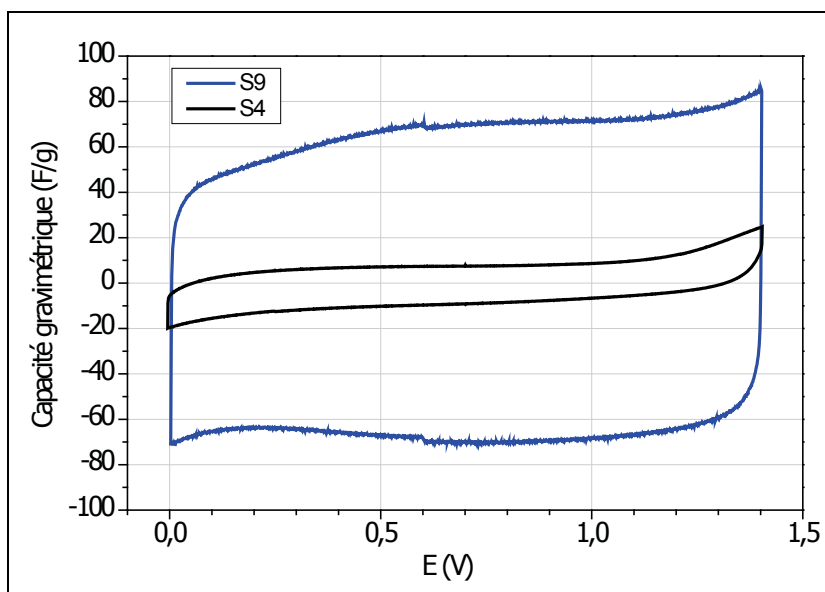


Figure 50 : Voltammétrie cyclique des échantillons S4 et S9 dans KOH 6 mol.L<sup>-1</sup> à 10mV.s<sup>-1</sup>

L'enveloppe du voltammogramme (stable à travers les 500 cycles réalisés) de l'échantillon S9 dans KOH 6 mol.L<sup>-1</sup> est analogue à celle observée dans la littérature pour des charbons actifs dans KOH avec une déformation caractéristique à la forme rectangulaire d'une capacité pure comparativement à l'acide sulfurique. Si les charbons actifs présentent souvent des valeurs supérieures de capacité dans cet électrolyte que dans l'acide sulfurique, dans le cas présent la valeur est quasi identique (70F.g<sup>-1</sup>). De la même manière, l'échantillon S4 présente là aussi une faible valeur de capacité.

#### 4.5. Amélioration du comportement électrochimique des CDC obtenus par fluoration de TiC

Comme il a été vu précédemment, la présence du fluorure de titane TiF<sub>3</sub> semble influencer de deux manières distinctes suivant la quantité présente dans le matériau. Lorsque l'échantillon présente une faible quantité de TiF<sub>3</sub>, le comportement capacitif lié au carbone est maintenu et des phénomènes redox, apportant un effet pseudocapacitif, peuvent être observés en voltammétrie cyclique : cela semble montrer que d'une part le fluorure de titane n'obstrue pas la porosité du carbone et d'autre part que sa nanostructuration particulière avec le carbone lui permet d'intervenir dans des phénomènes redox. Dans le cas où le fluorure de titane est présent en forte quantité dans l'échantillon, une faible capacité est observée pouvant provenir du caractère résistif du fluorure ainsi que de la non-accessibilité de l'électrolyte au carbone

étant donné que le fluorure a tendance à être formé durant la réaction en périphérie du grain de carbone et donc à recouvrir celui-ci.

#### 4.5.1. Effet de la formation conjointe du carbone et du fluorure de titane

Il semblerait que l'hypothèse la plus probable quant à la présence de phénomènes pseudocapacitifs, soit liée à la présence de  $\text{TiF}_3$ . Il a donc été choisi de comparer ces résultats avec un mélange réalisé par broyage entre le carbone AC1 au comportement purement capacitif et du fluorure de titane  $\text{TiF}_3$  commercial. En effet, les travaux d'Amatucci et al.[136], même si ils ne sont pas appliqués aux supercondensateurs, ont montré que les performances électrochimiques de composites carbones/fluorure sont conditionnés par la nanostructuration qui peut exister entre ces deux composés. L'échantillon AC1-F1 composé de 80% d'AC1 et de 20% de  $\text{TiF}_3$  a été réalisé par broyage modéré à  $200 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 30min avec un broyeur Retsch PM100 sous atmosphère inerte.

La figure 51 présente les résultats obtenus par voltammétrie cyclique pour l'échantillon AC1-F1 :

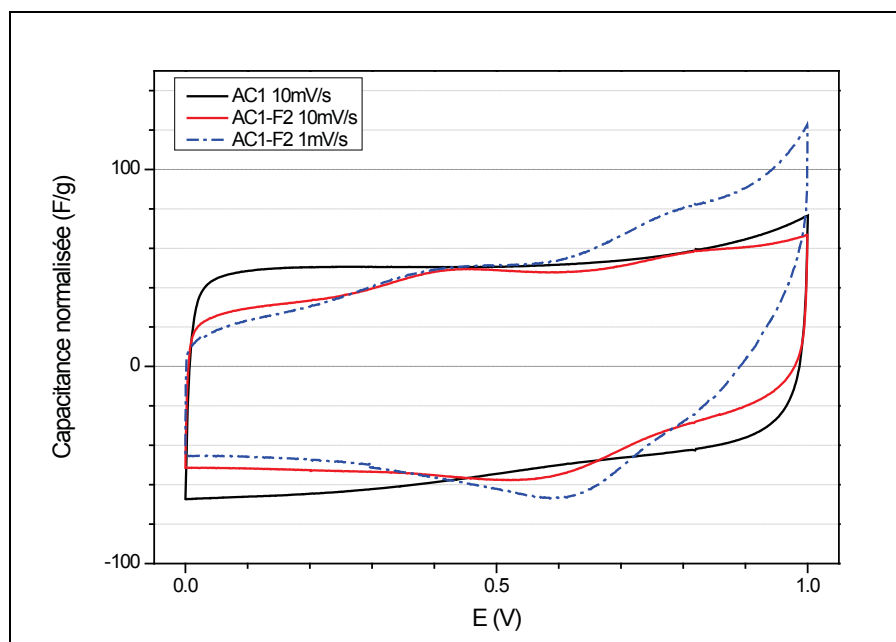


Figure 51 : Voltammétrie cyclique des composites AC1- $\text{TiF}_3$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M

On peut remarquer que la forme du voltammogramme est dégradée par la résistivité induite par le fluorure. La capacité gravimétrique est réduite quasiment en proportion du carbone présent dans le mélange ( $47 \text{ F.g}^{-1}$  pour AC1-F2 contre  $55 \text{ F.g}^{-1}$  pour AC1). Pour ce

mélange, aucune présence de phénomènes redox n'est clairement mise en évidence. Ceci pourrait être lié à la structuration du fluorure et du carbone, qui, comme on le constate sur la figure 52 par MEB est inhomogène pour ce mélange par broyage.

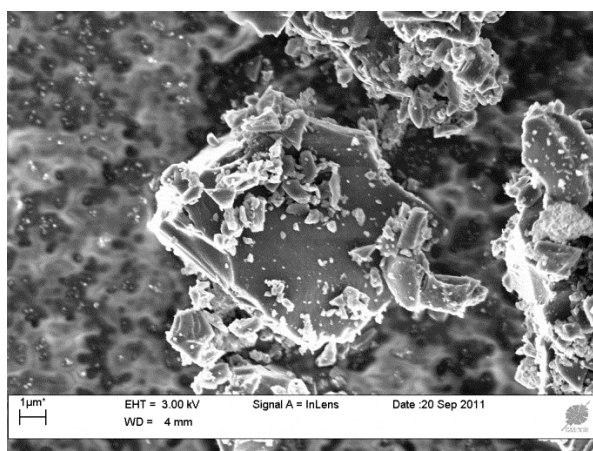


Figure 52 : Cliché MEB du mélange AC1-F1

Il apparaît donc que le simple fait de mettre en contact le carbone et le fluorure ne suffit pas à initier la pseudocapacité relevée sur les échantillons obtenus par fluoration de TiC où le  $\text{TiF}_3$  est intimement lié au carbone. Le carbone pourrait ainsi jouer le rôle de conducteur vis-à-vis du fluorure qui possède un caractère isolant [137].

#### 4.5.2. Méthode d'élimination du fluorure de titane

Si le fluorure de titane est intéressant pour apporter une contribution supplémentaire à la capacité, il génère d'une part une importante résistivité et d'autre part, il peut partiellement bloquer la porosité du carbone et donc abaisser la capacité intrinsèque de ce dernier.

On a donc choisi de s'intéresser à l'élimination de ce fluorure. Tout d'abord, il convient de noter que des essais ont été réalisés pour évaluer la solubilité de  $\text{TiF}_3$  dans différents solutions acides. Du fluorure de titane  $\text{TiF}_3$  commercial a été mis en présence d'acide sulfurique à  $15 \text{ mol.L}^{-1}$ , d'acide chlorhydrique à  $20 \text{ mol.L}^{-1}$  d'un mélange  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$  à  $20 \text{ mol.L}^{-1}$  puis la partie solide a été récupérée, filtrée, lavée puis séchée. Malheureusement aucune dissolution de ce solide n'a été détectée ni aucune transformation de la phase n'a été mise en évidence par DRX.

Une autre méthode d'élimination a donc été envisagée par l'utilisation d'un post traitement de chloration (par du chlore gazeux). Si cette méthode permet à hautes températures de convertir efficacement le carbure de titane en carbone, à basses température ( $<300^\circ\text{C}$ ), cette méthode présente le double avantage d'avoir une cinétique de conversion

quasi nulle (qui permettra donc de ne pas convertir le TiC résiduel dans les échantillons obtenus par fluoration) et de ne pas entraîner la dégradation du carbone. La réaction attendue pourrait être de la forme :



La démarche a donc consisté à réaliser un échantillon (noté S10) par fluoration à forte teneur en  $\text{TiF}_3$  (grâce à l'utilisation de la nouvelle installation de fluoration qui a été réalisée dans le cadre de ce travail et qui sera présentée au chapitre suivant) puis à procéder à différents temps de post traitement de chloration à  $200^\circ\text{C}$  pour une dilution à 50% de chlore gazeux à  $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les différents résultats obtenus sont présentés au tableau suivant :

Echantillon	Durée de chloration	TiF <sub>3</sub> (%m)	TiC (%m)	C (%m)	SSA BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Capacité gravimétrique (F.g <sup>-1</sup> )
S10	-	82	8	10	40	8
S10-Cl1	1h	56	12	32	63	21
S10-Cl2	2h	51	10	38	72	30
S10-Cl3	3h	47	8	45	115	36

Tableau 8 : Post traitement par chlore gazeux des CDC obtenus par fluoration

Comme on peut le constater, l'échantillon S10 présente une très forte quantité de  $\text{TiF}_3$ , qui comme dans le cas de l'échantillon S4, limite drastiquement la capacité du carbone. On remarque que le traitement de chloration a quasiment permis d'éliminer la moitié du  $\text{TiF}_3$  présent initialement dans S10 après 3h bien qu'une importante part avait déjà été éliminée au bout d'une heure. On note dans un même temps une augmentation de la surface spécifique de 40 à  $115\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  et une augmentation de la capacité de 8 à  $36\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ . Comme pour l'échantillon S9, la relation entre capacité et surface spécifique est ici aussi irrégulière.

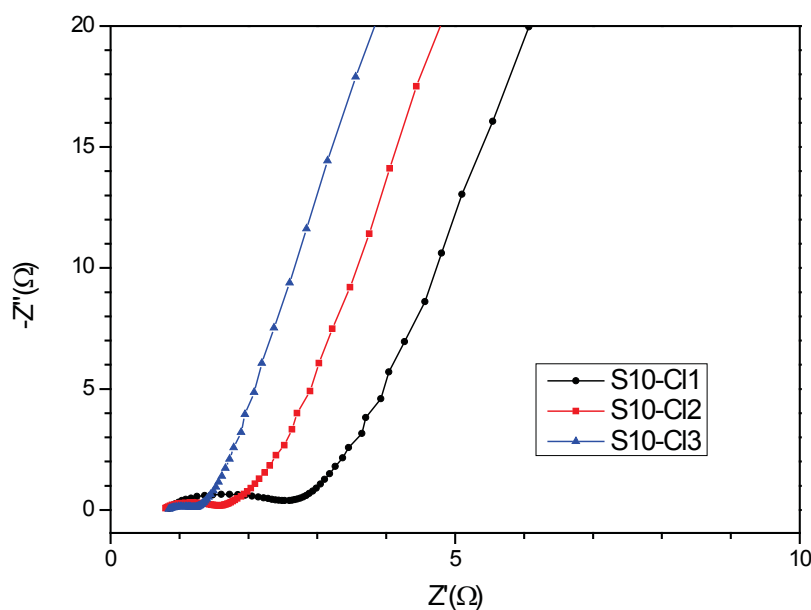


Figure 53 : Spectroscopie d'impédance pour les matériaux issus des différents post-traitements de chloration de S10

Les résultats obtenus par spectrométrie d'impédance mettent en évidence une diminution de l'ESR avec le pourcentage de  $\text{TiF}_3$  présent dans le matériau, semblant mettre en évidence le caractère résistif du fluorure. Il est à noter qu'aucun effet pseudocapacitif n'a été détecté à basse vitesse de balayage ni dans S10 ni dans S10-Clx sûrement à cause d'un encore trop fort taux de  $\text{TiF}_3$  résiduel.

Ces résultats mettent cependant en évidence l'intérêt de ce post traitement qui permet de libérer le potentiel du carbone sans moduler sa porosité par conversion du carbure résiduel.

#### 4.6. Conclusion de l'utilisation des CDC obtenus par fluoration de TiC en tant que matériaux d'électrode de supercondensateurs

Afin de mettre en évidence l'intérêt des CDC obtenus par fluoration, le tableau 9 regroupe les différents résultats obtenus sur les matériaux testés :



Matériau	%m C	%m TiF <sub>3</sub>	%m TiC	Avancement de réaction (en %)	Surface spécifique (en m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S micro DFT(en m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Vitesse de balayage (en mV/s)	Capacité normalisée (en F g <sup>-1</sup> )
AC1	100	-	-	-	1620	1550	1	52
AC1	100	-	-	-	1620	1550	10	55
AC1	100	-	-	-	1620	1550	100	53
SiC-CDC1	100	-	-	-	1020	983	1	148
SiC-CDC1	100	-	-	-	1020	983	10	136
SiC-CDC1	100	-	-	-	1020	983	100	137
S9	64	28	8	94	300	254	1	84
S9	64	28	8	94	300	254	10	69
S9	64	28	8	94	300	254	100	32
S4	17	46	37	80	160	67	10	17
S10	10	82	8	90	40	31	10	8
S10-Cl1	32	56	12	-	63	54	10	21
S10-Cl2	38	51	10	-	72	60	10	30
S10-Cl3	45	47	8	-	115	92	10	36

Tableau 9 : Capacités normalisées déterminées par voltammétrie cyclique dans l'acide sulfurique 1M

Le premier constat est que les performances obtenues sont directement à relier à la quantité de TiF<sub>3</sub> présent dans le matériau : de trop fort taux comme c'est le cas pour les échantillons S4 ou S10 par exemple grèvent fortement la capacité en limitant la diffusion des ions de l'électrolyte dans la porosité du carbone. Dans le cas où la quantité de TiF<sub>3</sub> est contenue, des valeurs intéressantes comparables à celle obtenues pour le charbon actif AC1 ont été relevées. Néanmoins, les seules valeurs de surface spécifique et de surface microporeuse ne permettent pas d'expliquer ce constat : la porosité réelle de S9 est vraisemblablement sous estimée par adsorption de gaz mais le cyclage électrochimique semble permettre de libérer le TiF<sub>3</sub> bloquant la microporosité. Ceci est d'autant mis en valeur que pour des capacités différentes sont enregistrées pour S9 à 10 et 100m V.s<sup>-1</sup> alors qu'aucune pseudocapacité n'est observée.

Pour conclure, à la vue de cette étude préliminaire, il apparaît que les carbones synthétisés à partir de TiC par fluoration présentent des performances acceptables mais que de nombreuses optimisations et investigations sont nécessaires afin de pouvoir améliorer ces valeurs. Il serait néanmoins intéressant de pouvoir statuer sur l'origine des phénomènes pseudocapacitifs en étudiant la chimie de surface du matériau par spectroscopie XPS par

exemple ou encore de réussir l'élimination complète du fluorure pour obtenir un matériau purement capacitif.



## Chapitre 3

# **Halogénéation du carbure de silicium**



<b>1. Introduction à la fluoration du carbure de silicium .....</b>	<b>123</b>
1.1. Simulation thermodynamique du système SiC-F <sub>2</sub> .....	123
1.2. Le carbure de silicium SiC .....	124
1.3. Le tétrafluorure de silicium SiF <sub>4</sub> .....	126
<b>2. Halogénéation du carbure de silicium de morphologie granulaire : de la chloration à la fluoration.....</b>	<b>127</b>
2.1. Chloration de SiC polytype 6H.....	127
2.1.1. Introduction.....	127
2.1.1.1. Synthèse de SiC-CDC par chloration.....	127
2.1.1.2. Caractérisations de SiC-CDC par chloration.....	129
2.2. Difficultés de synthèse de carbone par fluoration de SiC pulvérulent.....	132
2.3. Nouveau procédé de fluoration dynamique piloté.....	133
2.3.1. Conception et description du nouveau dispositif de fluoration.....	133
2.3.2. Programmation sous Labview 2009 du dispositif .....	135
2.4. Fluoration du carbure de silicium de morphologie couches minces .....	139
2.4.1. Présentation de l'étude.....	139
2.4.1.1. Couches minces de carbure de silicium servant de précurseur à la fluoration.....	139
2.4.1.2. Choix des méthodes de fluoration utilisées.....	140
2.4.1.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.....	142
2.4.2. Premiers essais de fluoration de couches minces de silicium.....	144
2.4.2.1. Conditions opératoires et analyse chimique des matériaux obtenus.....	144
2.4.2.2. Identification de la nature de la liaison C-F .....	146
2.4.2.3. Morphologie des couches de SiC après fluoration .....	147
2.4.2.4. Structure de la nouvelle phase carbonée formée .....	148
2.4.3. Tests tribologiques des couches minces de carbures de silicium avant et après fluoration.....	151
2.4.3.1. Tests tribologiques des couches minces de carbures de silicium avant fluoration .....	153
2.4.3.2. Tests tribologiques des couches minces de carbures de silicium après fluoration .....	156
2.4.3.3. Analyse des couches minces après frottement.....	159
2.4.4. Propriétés de mouillabilité des couches minces de carbures de silicium avant et après fluoration.....	160
2.4.4.1. Généralités sur le mouillage .....	160
2.4.4.2. Influence de la méthode de fluoration sur la mouillabilité de la couche.....	163
<b>3. Conclusion sur la fluoration du carbure de silicium.....</b>	<b>173</b>



## 1. Introduction à la fluoration du carbure de silicium

Comme souligné aux chapitres 2 et 4, le carbure de titane, appartenant à la famille des carbures interstitiels, permet l'obtention de carbone par fluoration grâce à la formation de fluorures de titane solides. Dans cette nouvelle partie de l'étude, il est proposé d'étendre le champ d'investigation en s'intéressant à un carbure non plus métallique mais covalent par l'intermédiaire du carbure de silicium. Les objectifs sont, d'une part, de mettre en évidence une différence de réactivité de ce carbure vis-à-vis du fluor pour conduire à la formation de carbone et, d'autre part, de conforter l'hypothèse que le fluorure formé conjointement au carbone joue un rôle dans la stabilisation de ce dernier.

### 1.1. Simulation thermodynamique du système SiC-F<sub>2</sub>

En premier lieu, et en adoptant la même démarche que celle utilisée dans le cas du carbure de titane, il convient de s'intéresser à la faisabilité de la synthèse de carbone par fluoration du carbure de silicium grâce au logiciel de simulations thermodynamiques précité.

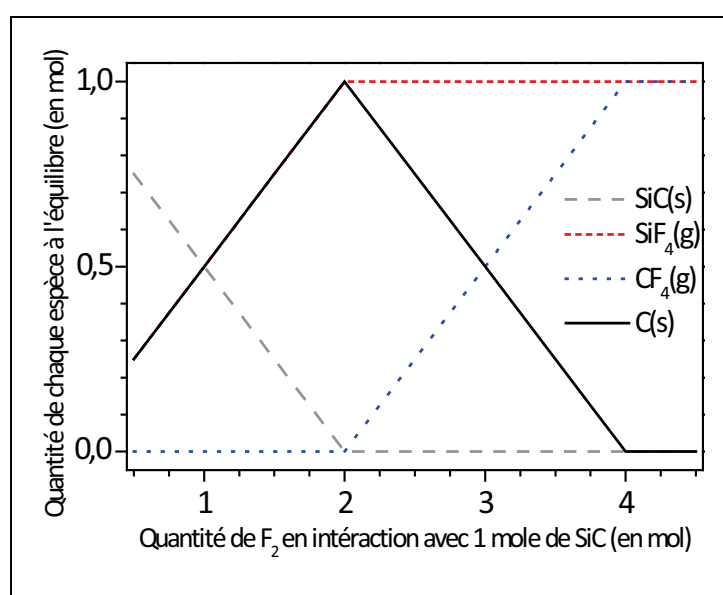


Figure 54 : Simulation thermodynamique du système SiC-nF<sub>2</sub> pour toute température comprise entre 20 et 1000°C

Comme le montre la figure 54, le cas du carbure de silicium est sensiblement différent du carbure de titane. D'une part, on peut noter la formation d'un seul fluorure (le tétrafluorure de silicium SiF<sub>4</sub>) qui présente la particularité d'être sous forme gazeuse sur l'intégralité de la



gamme de température 20-1000°C conduisant à une invariance de la quantité de chaque espèce à l'équilibre à une stoechiométrie  $1\text{SiC}-n\text{F}_2$  donnée sur cette même gamme de températures. D'autre part, on remarque la forte dépendance de la quantité de fluor en interaction avec le carbure de silicium : le rapport  $\text{SiC}-2\text{F}_2$  marque théoriquement la stoechiométrie idéale pour maximiser la quantité de carbone généré. Pour des quantités de fluor en interaction plus élevées, on note un rapide déclin de la quantité de carbone produit avec la dégradation de celui-ci en fluorocarbones volatiles (principalement  $\text{CF}_4$  d'après ces calculs).

Néanmoins, on entrevoit ici une différence majeure entre la fluoration et la chloration qui était jusque-là la seule voie de synthèse utilisée pour la synthèse de carbone à partir de carbure. Les mêmes calculs thermodynamiques sur le système  $1\text{SiC}-n\text{Cl}_2$  conduisent à des résultats très différents : à partir du rapport  $\text{SiC}-n\text{Cl}_2$  égal à  $1/2$ , la quantité de chlore en interaction n'a aucune influence sur les produits formés [10, 26](le carbone et le tétrachlorure de silicium), néanmoins des températures de synthèse supérieures à 900°C sont requises pour permettre la formation de carbone. Expérimentalement, ces propos seront confirmés par la suite avec une conversion significative du carbure de silicium à partir de températures proches de l'ambiante par fluoration et des températures à minima de 800°C par chloration.

La fluoration est donc une alternative potentiellement intéressante à la chloration puisque qu'elle permet théoriquement la formation de carbone dès la température ambiante en respectant une stoechiométrie adéquate.

Afin de mieux cerner les espèces chimiques en présence dans le système  $\text{SiC}-\text{F}_2$ , il est nécessaire de donner les principales caractéristiques et propriétés du carbure de silicium et du tétrafluorure de silicium.

## **1.2. Le carbure de silicium SiC**

Le carbure de silicium est un des rares matériaux à avoir été créé synthétiquement avant d'avoir été découvert dans la nature (respectivement par Edward Acheson en 1891 et Henri Moissan en 1905). Aujourd'hui, le carbure de silicium est un des matériaux le plus largement utilisé et joue un rôle essentiel dans diverses industries comme l'aérospatiale, l'électronique ou les revêtements mécaniques.

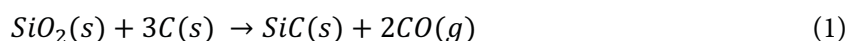
Le carbure de silicium est composé de carbone et de silicium en quantité égale où chaque atome est lié à quatre atomes de l'autre élément dans une configuration tétraédrique. La structure du cristal est composée de bicouches empilées à motifs hexagonaux où chaque type d'atomes occupe exclusivement l'une ou l'autre des couches. Il y a principalement trois arrangements possibles des atomes dans une couche, chaque type ayant une même bicouche mais avec des séquences d'empilement différentes (qui, de plus, peuvent être accompagnées de translations latérales). C'est ainsi qu'il existe un grand nombre de polytypes différents du carbure de silicium (215 répertoriés à ce jour) appartenant à des structures cubiques, hexagonales, ou rhomboédriques. Néanmoins, principalement deux formes ont un réel intérêt technologique à savoir les formes 6H et 3C (aussi appelée plus communément formes  $\alpha$  et  $\beta$ , respectivement).

Etant donné que chaque polytype présente des propriétés particulières, le tableau 10 ne présente que les principales propriétés des formes 6H et 3C parfaitement cristallisées :

Polytype	Température de décomposition (°C)	Densité à 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	Indice de réfraction	Enthalpie de formation (kJ/mol)	Conductivité thermique à 20 °C (W/(m.K))	Coefficient d'expansion thermique (par °C) 25-600°C	Module d'Young (GPa)
6H	2825	3,211	2,69	-25,73	125,6	$2,97 \cdot 10^{-6}$	410
3C	2985	3,210	2,48	-28,03	125,6	$2,97 \cdot 10^{-6}$	410

Tableau 10 : Principales propriétés de SiC polytype 3C et 6H

Le carbure de silicium est généralement produit par la réaction électrochimique (procédé Acheson) entre de la silice de haute pureté et du carbone sous la forme de coke suivant la réaction à 2100°C [138] :



Le carbure de silicium est généralement considéré comme stable chimiquement pour des températures modérées ce qui lui vaut d'être souvent utilisé comme matériau de protection à la surface de métaux plus sensibles à la corrosion. Néanmoins pour de hautes températures de réaction, il se décompose et il réagit aussi à des températures supérieures à 1000°C avec le dioxyde de carbone, l'hydrogène, la vapeur d'eau et avec des oxydes de calcium ou de magnésium par exemple [139]. Comme il a été vu précédemment, le carbure de silicium n'est réellement résistant au chlore qu'à des températures inférieures à 700°C. Pour cette raison, il a longtemps été utilisé industriellement pour la production de tétrachlorure de silicium.

Les principales applications du carbure de silicium sont tout d'abord liées à sa grande dureté (Indice de Knoop supérieur à 2700) : il est utilisé comme matériau de revêtement sur des systèmes de freinage ou pour des contacts électriques. Il rentre aussi dans la constitution des munitions en raison de sa faible déformation mécanique sous hautes températures. En tant que matériaux réfractaires, il est aussi employé dans la réalisation de four, d'échappement ou de réacteurs industriels comme c'est le cas pour la production de zinc par exemple. Comme d'autres carbures, il est aussi souvent utilisé comme matériau abrasif.

### 1.3. Le tétrafluorure de silicium $\text{SiF}_4$

Bien que l'étude des halogénures de silicium ait débuté dès le début du XIX<sup>ème</sup> siècle, et malgré les nombreux travaux dont ils ont été l'objet, seulement trois de ces composés possèdent un réel intérêt industriel : le tétrachlorure de silicium  $\text{SiCl}_4$ , le trichlorosilane  $\text{HSiCl}_3$ , et à moindre échelle le tétrafluorure de silicium  $\text{SiF}_4$  [140].

Le tétrafluorure de silicium est un gaz sans couleur à température ambiante qui a été pour la première fois synthétisé en 1812 par John Davy. Il possède une température de fusion de  $-90^\circ\text{C}$  et une température d'ébullition de  $-86^\circ\text{C}$ . Sa masse volumique est de  $1,66 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $-95^\circ\text{C}$  pour la phase solide et de  $4,69 \text{ g.L}^{-1}$  pour la phase gaz à  $20^\circ\text{C}$ . Ce composé corrosif est facilement hydrolysable pour former  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

Cette molécule tétraédrique est synthétisée par traitement thermique de l'hexafluorure de baryum et de silicium  $\text{BaSiF}_6$  à des températures supérieures à  $300^\circ\text{C}$  formant ainsi  $\text{SiF}_4$  gazeux et  $\text{BaF}_2$  comme résidu solide.

Sa principale utilisation est d'être employé comme agent de nettoyage en microélectronique. Il est aussi utilisé parfois en synthèse organique comme agent de fluoration.

## 2. Halogénéation du carbure de silicium de morphologie granulaire : de la chloration à la fluoration

### 2.1. Chloration de SiC polytype 6H

#### 2.1.1. Introduction

La conversion du carbure de silicium de polytype 3C en carbone par chloration a été rapportée par plusieurs auteurs [10, 141, 142]: les températures de synthèse nécessaires pour convertir l'intégralité du carbure initial sont systématiquement supérieures à 900°C et suivent les prédictions thermodynamiques du logiciel FACTSAGE comme présentées en figure 55.

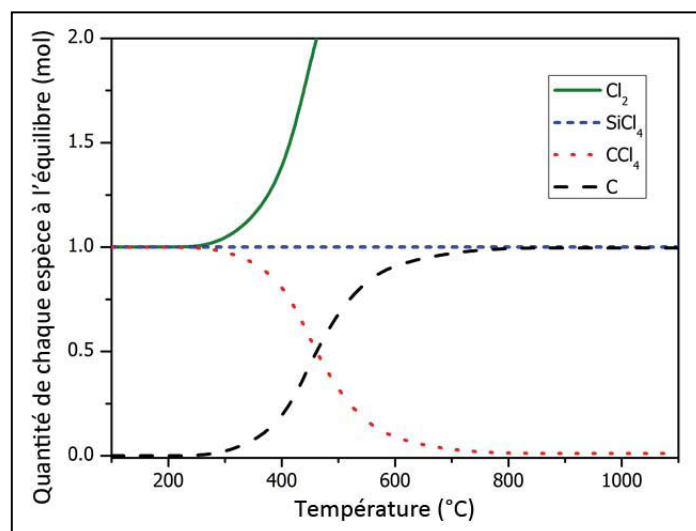


Figure 55 : Simulation thermodynamique du système SiC-5Cl<sub>2</sub>

Gogotsi et al. ont souvent émis l'hypothèse dans leur travaux que la nature cristallographique du carbure initial impacte directement les propriétés, notamment en terme de porosité développée. Cette partie de l'étude va donc consister à étudier la chloration de SiC polytype 6H, ce qui permettra avant tout de comprendre la dynamique de formation du carbone par chloration, servant de base à la fluoration, et dans un second temps d'étudier la chloration de SiC 6H qui n'a jamais été menée jusque-là.

#### 2.1.1.1. Synthèse de SiC-CDC par chloration

L'appareillage utilisé pour la synthèse de SiC-CDC par chloration est analogue à celui utilisé au chapitre 2 pour la fluoration de TiC à la différence près que le gaz mis en jeu est du

chlore gazeux  $\text{Cl}_2$  et que le réacteur est en quartz. Le montage est aussi utilisé en configuration dynamique. Le précurseur SiC 6H ( $\alpha$ ), fourni par Alfa Aesar, est utilisé comme reçu : la taille de particule est donnée pour être proche de  $1\mu\text{m}$ .

Comme il a été vu précédemment, la stoechiométrie en chlore n'a qu'une importance très limitée sur la faisabilité de conversion du carbure en carbone par chloration, elle peut néanmoins influencer sur la cinétique de conversion [52]. Les conditions opératoires ont été choisies afin de déterminer en premier lieu la température minimale de réaction : les débits de gaz ont donc été fixés selon un mélange invariant  $\text{Cl}_2/\text{Argon}$  à 30% soit  $5\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $12\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le chlore et l'argon respectivement. La quantité de carbure initiale introduit dans le réacteur est fixée à 250 mg.

Le tableau 11 regroupe les conditions opératoires et met en évidence les deux variables d'étude choisies : la température de réaction et le temps de contact.

Echantillon	Température de réaction (en °C)	Temps de chloration (en min)	Perte de masse de l'échantillon (%)	% massique SiC par DRX	% massique de carbone par DRX
SiC-Cl1	500	60	1	100	0
SiC-Cl2	500	180	1	100	0
SiC-Cl3	500	300	2	99	1
SiC-Cl4	700	60	12	92	8
SiC-Cl5	700	180	37	55	45
SiC-Cl6	700	300	35	39	61
SiC-Cl7	800	60	54	25	75
SiC-Cl8	800	120	63	11	89
SiC-Cl9	800	180	69	1	99
SiC-Cl10	900	120	61	2	98

Tableau 11 : Conditions opératoires et pourcentages massiques des phases résiduelles après chloration de SiC-6H

Tout d'abord, il convient de définir la réaction mise en jeu qui ne génère que le carbone comme produit solide de réaction :



La perte de masse de l'échantillon est donc un premier indicateur de l'efficacité de la conversion de SiC en carbone : la perte de masse théorique attendue pour une conversion totale du carbure de silicium est de 70%. On peut tout d'abord noter qu'une température de synthèse de  $500^\circ\text{C}$  ne permet pas la conversion du carbure même pour des temps de réaction

longs. On remarque que 700°C est la limite basse pour commencer une conversion partielle. Ce n'est qu'à partir de 800°C que l'on observe des pertes de masse semblant indiquer une conversion quasi-totale du carbure en carbone (en gardant à l'esprit que des espèces gazeuses peuvent être éventuellement physisorbées et ainsi influencer sur cette valeur). Un premier constat est néanmoins à noter : la chloration, étant donné l'inexistence de chloration partielle du carbone à hautes températures, permet de stabiliser avec facilité la phase carbonée mais au prix de températures de réaction élevées.

Afin de déterminer de manière plus précise la quantité de carbone réellement présente après réaction dans l'échantillon, la diffraction des rayons X a été utilisée en mode quantitatif avec, comme pour TiC, un étalon interne de silicium. Les résultats sont présentés au tableau 11.

### 2.1.1.2. Caractérisations de SiC-CDC par chloration

Un des avantages majeures des CDC est la possibilité qu'ils offrent de disposer de matériaux carbonés à la porosité parfaitement maîtrisée et modulable. En particulier, SiC-CDC obtenu par chloration de SiC-3C démontre une porosité uniquement microporeuse (isotherme type I voir annexes) avec une taille maximale centrée sur 0,83 nm [69] et des surfaces spécifiques supérieures à 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Le tableau présente les surfaces spécifiques déterminées par la méthode BET ainsi que les maxima de tailles de pores du carbone déterminés par DFT.

Echantillon	Température de réaction (en °C)	Temps de chloration (en min)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille de pores maximum (angstrom)
SiC-Cl1	500	60	18	-
SiC-Cl2	500	180	18	-
SiC-Cl3	500	300	18	-
SiC-Cl4	700	60	70	7,7
SiC-Cl5	700	180	165	7,0
SiC-Cl6	700	300	310	6,5
SiC-Cl7	800	60	690	6,4
SiC-Cl8	800	120	884	6,4
SiC-Cl9	800	180	1040	6,4
SiC-Cl10	900	120	1010	6,5

Tableau 12: Conditions de synthèse et propriétés de porosité des carbones obtenus par chloration de SiC

Il convient de remarquer que la surface spécifique maximale obtenue à 800°C est légèrement inférieure aux valeurs rencontrées pour le carbone issu de la chloration de SiC-3C : ceci s'explique par le fait que dans la littérature, un post-traitement d'hydrogénation est systématiquement réalisé pour faciliter la désorption des espèces physisorbées (principalement  $\text{Cl}_2$  et  $\text{SiCl}_4$ ). Aucun post traitement n'a été réalisé dans le cas présent.

La distribution poreuse des échantillons obtenus entre 700 et 900°C est quasi invariante : il semble que de manière analogue à SiC-3C, ce ne soit qu'à des températures supérieures à 1000°C que l'on observe un élargissement de la taille de pores jusqu'à 2 nm et plus, à l'image de celle de charbons actifs microporeux.

Un exemple typique de distribution poreuse du SiC-CDC issu de SiC-6H est présenté à la figure 56 :

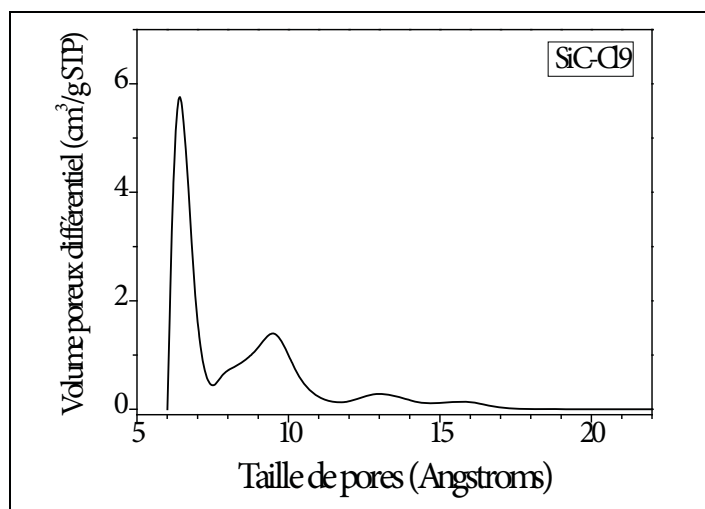


Figure 56 : Distribution poreuse par NLDFT de l'échantillon SiC-Cl9

Il existe cependant une légère différence en termes de taille maximale de pore : la valeur observée de 0,83nm pour le carbone issu de SiC-3C est ici de 0,64-0,65nm dans le cas de SiC-6H. On peut expliquer ce résultat par la différence d'arrangement structural des atomes dans la maille de SiC-6H qui induit des réarrangements atomiques différents lors de la création de la porosité.

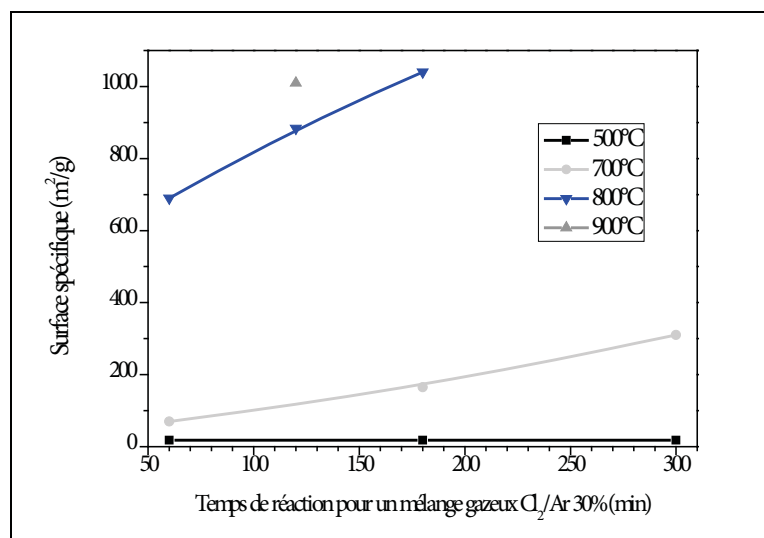


Figure 57 : relation surface spécifique-temps de réaction pour différentes températures de synthèse

La figure 57 relie la surface spécifique au temps de réaction à différentes températures : si une température de synthèse élevée favorise la formation de la porosité par une haute conversion du carbure en carbone, on remarque que la vitesse de développement de la porosité est amplifiée d'un facteur 2 par une élévation de la température de seulement 100°C supplémentaire (entre 700 et 800°C).

Un autre point important à prendre en compte est la nature du carbone formé. En s'appuyant sur la spectroscopie Raman et le modèle de Ferrari et Robertson déjà utilisé au chapitre précédent, on peut ainsi déterminer le caractère  $sp^2$  ou  $sp^3$  du carbone formé. La figure 58 montre le spectre Raman déconvolué de l'échantillon SiC-Cl9 :

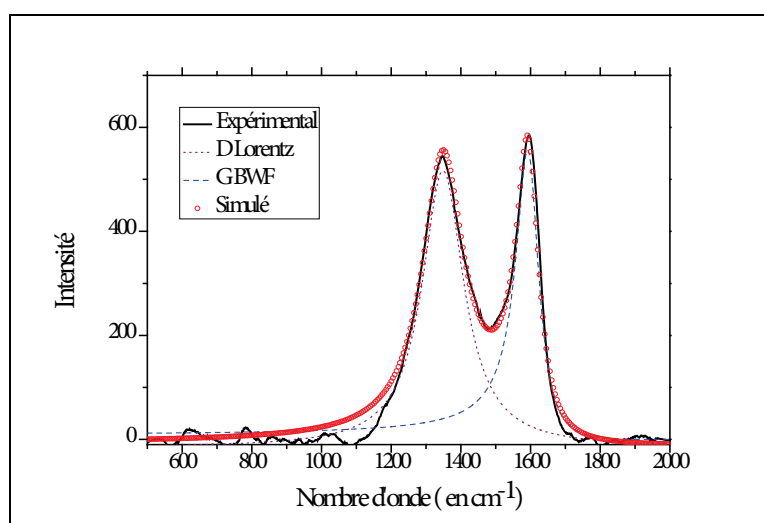


Figure 58 : Spectre Raman et déconvolution associée de l'échantillon SiC-Cl9



Les résultats de déconvolution pour les échantillons de la série sont regroupés au tableau suivant (exception faite des échantillons SiC-Cl1 à SiC-Cl3 qui ne comporte pas de carbone) :

Echantillon	Température de réaction (en °C)	Temps de chloration (en min)	Rapport $I_D/I_G$	Position bande G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur à mi hauteur bande G	$L_a$ (nm)
SiC-Cl4	700	60	1,52	1598	132	1,67
SiC-Cl5	700	180	1,27	1597	121	1,52
SiC-Cl6	700	300	1,20	1595	93	1,48
SiC-Cl7	800	60	1,18	1596	80	1,47
SiC-Cl8	800	120	1,12	1594	82	1,43
SiC-Cl9	800	180	1,14	1593	85	1,44
SiC-Cl10	900	120	1,16	1594	83	1,46

Tableau 13 : Principaux paramètres par Spectroscopie Raman des échantillons issus de la chloration de SiC-6H

La première constatation est la faible dispersion du rapport  $I_D/I_G$  et de la position de la bande G : dans la gamme de température 700-900°C, la nature du carbone semble identique. En effet, ces valeurs placent le carbone issu de la chloration de SiC-6H dans l'étape 1 du modèle de Ferrari et Robertson avec une nature purement  $sp^2$  en nanocristallites de graphite comme en témoignent les valeurs de la longueur de cohérence  $L_a$  proches de 1,5 nm. Une nature similaire a été rapportée par Gogotsi et al.[10].

Bien que le carbone issu de SiC-6H par chloration présente de grandes similitudes notamment en termes de nature avec celui issu de SiC-3C, on a pu noter une différence de la distribution poreuse. Ainsi le choix du polytype du carbure précurseur peut aussi permettre une flexibilité supplémentaire sur la porosité du carbone formé en regard de l'application souhaitée.

## 2.2. Difficultés de synthèse de carbone par fluoration de SiC pulvérulent

De nombreuses manipulations ont ensuite été réalisées par fluoration sur ce carbure de silicium en poudre en faisant varier temps de fluoration, température (dans la gamme 25 – 300°C), débits, dilution ou non du fluor ... Néanmoins aucun des essais n'a permis de stabiliser du carbone de façon satisfaisante bien que des pertes de masse importantes des échantillons aient été enregistrées : la principale raison de ce constat est la possible dégradation du carbone néoformé en fluorocarbones volatiles comme on le verra au chapitre 4. Afin, entre autre, de comprendre ce constat, il a d'une part été décidé de développer une

nouvelle installation de fluoration et par la suite d'étudier une autre morphologie du carbure de silicium.

## **2.3. Nouveau procédé de fluoration dynamique piloté**

### **2.3.1. Conception et description du nouveau dispositif de fluoration**

L'étude thermodynamique a mis en évidence la nécessité d'un parfait contrôle de la stoechiométrie afin d'éviter la dégradation du carbone issu du carbure de silicium sous atmosphère de fluor gazeux. En outre, le dispositif de fluoration existant au laboratoire et utilisé au début de ce travail ne permet pas le suivi du déroulement de la réaction. Il a donc été décidé de concevoir et de réaliser un nouveau dispositif de fluoration spécifique qui répondrait à différents pré-requis :

- pilotage du dispositif via une application de contrôle-commande permettant l'acquisition de tous les paramètres expérimentaux (pression, température, débits ...)
- différentes configurations de fluoration par fluor gazeux : dynamique (comme utilisée au chapitre 2) et statique (qui sera présentée au chapitre 4 pour étudier les aspects réactionnels dans un système fermé) avec possibilité de travailler en atmosphère diluée (l'azote est utilisé comme gaz neutre)
- couplage d'une technique de suivi de la réaction

Il est à noter que la réalisation complète de ce dispositif de fluoration de sa conception, à son élaboration jusqu'à sa programmation a représenté une part significative de ce travail de thèse.

La première étape a consisté à déterminer les différents constituants essentiels du dispositif et à concevoir le circuit fluïdique comme présenté en figure 59.

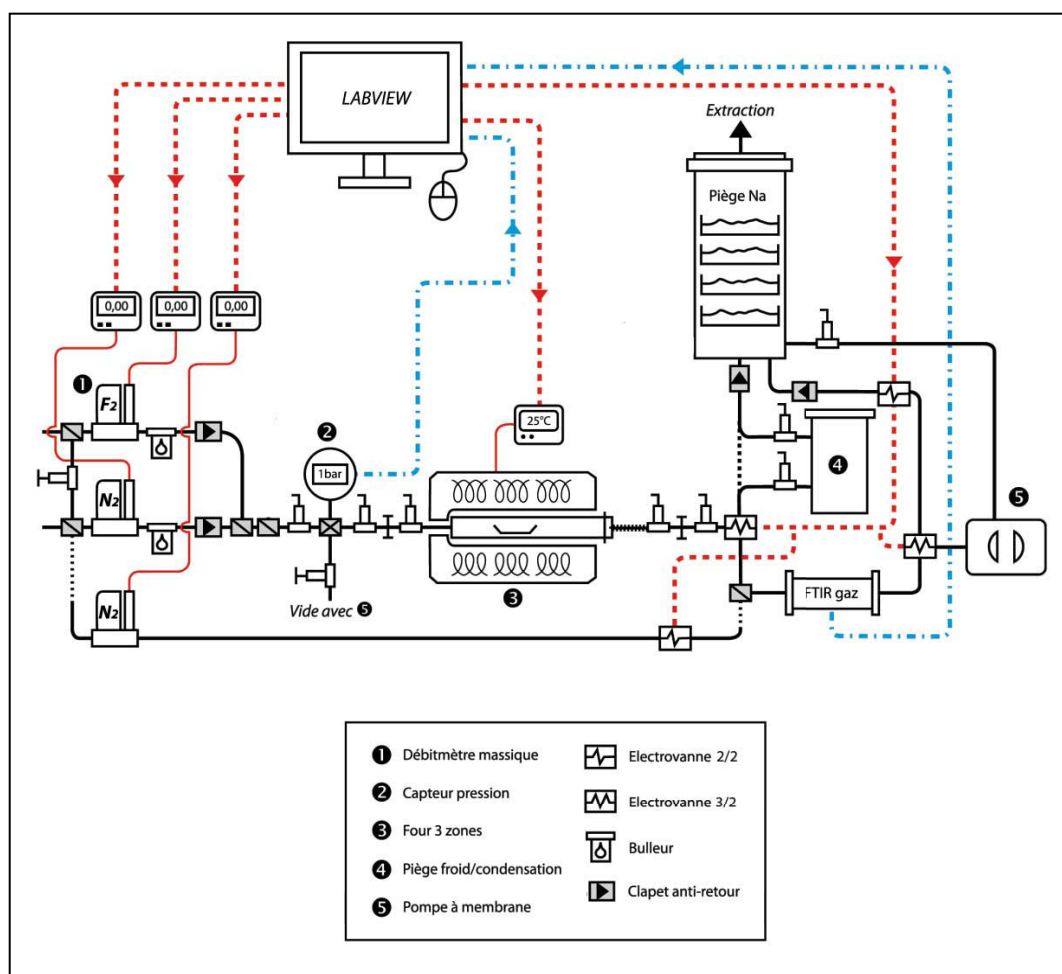


Figure 59 : Représentation schématique du nouveau dispositif de fluoration

L'utilisation de fluor gazeux moléculaire et plus précisément son caractère hautement corrosif nécessite de travailler avec des matériaux adaptés. Les différents composants du circuit ont donc été sélectionnés dans ce sens : les métaux utilisés sont l'inox 316L pour les pièces exposées à des températures inférieures à 50°C et le nickel 201 pour des températures supérieures. Les différents joints sont exclusivement composés de polymères fluorés type FKM (Viton), PCTFE (Kalrez) ou PTFE (Teflon). Les principaux constituants du système sont ainsi les suivants :

- la régulation des débits de gaz est assurée par des débitmètres massiques thermiques de type Bronkorst Low-DP avec une gamme de 0,8 à 40 ml.min<sup>-1</sup> pour le fluor et Bronkhorst EL-Flow avec une gamme de 2 à 100 ml.min<sup>-1</sup> pour l'azote. L'incertitude de mesure est de 1% et 0,5% de la pleine échelle pour le fluor et l'azote, respectivement.

- le chauffage du réacteur en nickel est assuré par un four Carbolite HZS 600 trois zones (afin de garantir l'homogénéité de la température sur l'intégralité du réacteur) avec un régulateur Eurotherm 2704 triboucles asynchrones.
- la mesure de la pression du réacteur est réalisée par un capteur Keller 33X (-1-8bars) couplé à un transmetteur EV120. L'incertitude de mesure est de 0,2mbar sur cette gamme de pression.

Afin de pouvoir permettre le contrôle de ces instruments, une interface série RS232 ou RS485 a été sélectionnée sur chacun afin de disposer d'une communication à la fois stable, rapide en conservant une transmission numérique du signal.

L'architecture globale de communication est assurée par un contrôleur National Instruments (NI) PXI 1033. Le choix s'est porté sur un système de ce type de par sa faible latence de communication ( $<1\mu\text{s}$ ) et ses taux de transfert élevés ( $>100\text{MB.s}^{-1}$ ). Dans le cadre de ce dispositif, il a été choisi de travailler avec un système non déterministe donc non temps réel (la gestion notamment de la mémoire est réalisé par un environnement tierce en l'occurrence ici Windows Seven) à cause de la fréquence de fonctionnement du programme de contrôle/commande qui ne devait pas descendre en dessous de 100Hz au plus défavorable des cas. Différentes cartes permettent la communication entre le boîtier et les éléments du dispositif, toutes distribuées par NI :

- carte 8430/8 à 8 ports RS232 pour les débitmètres et le régulateur du four
- carte 8431/4 à 4 ports RS485 pour le capteur de pression
- carte 6521 à 8 relais programmables permettant le contrôle des électrovannes du circuit : les électrovannes 2 et 3 voies, de type SMC VX et alimentées en 24V, sont activés via la fermeture des relais de la carte (qui permet de faire transiter des courants de 60V et 2A)

### **2.3.2. Programmation sous Labview 2009 du dispositif**

Afin de réaliser un programme unique de contrôle et d'acquisition du dispositif, le choix s'est porté sur l'utilisation de l'environnement de développement Labview (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) 2009 particulièrement adapté à ce type de travail.

Les domaines d'application traditionnels de Labview sont le contrôle/commande, la mesure, l'instrumentation ainsi que le test automatisé à partir d'un PC (acquisition de

données, contrôle-commande, contrôle d'instruments de mesure, de dispositifs expérimentaux, de bancs de test). Cette vocation est rendue possible par des bibliothèques de fonctions spécialisées (GPIB, VXI, PXI, cartes d'acquisition DAQ, traitement de données...), mais aussi par les particularités du langage G (parallélisme inhérent à l'exécution par flux de données) et de l'environnement de développement (pilotes de périphériques standards, assistants pour l'installation du matériel).

Le concept d'instrument virtuel (VI), se manifeste par la présence d'une interface graphique pour chaque module (fonction) d'un programme. Les contrôles et les indicateurs de ce panneau avant constituent l'interface par laquelle le programme interagit avec l'utilisateur (lecture de commandes et de paramètres, affichage des résultats). Les fonctions de contrôle-commande de cartes ou d'instruments constituent l'interface par laquelle le programme interagit avec le montage. Un programme Labview permet donc d'automatiser un montage associant plusieurs appareils programmables, et réunit l'accès aux fonctionnalités de ce montage dans une interface utilisateur unique, véritable face avant d'un instrument virtuel.

Pour le développeur, un programme en langage G se présente comme un schéma, le diagramme, réunissant différentes icônes reliées par des fils de couleur. Chaque fil symbolise le passage d'une donnée depuis une source dont elle sort (comme résultat), vers une cible où elle entre (comme paramètre).

Les diagrammes du langage G ont donc une signification bien différente de celle des schémas électroniques qu'ils évoquent parfois. Dans un diagramme Labview, la donnée ne transite dans le fil qu'au moment où elle est générée par son icône source. L'icône cible ne commencera son exécution que lorsque toutes ses données d'entrée seront disponibles. Ce modèle d'ordonnement par flux de données détermine l'ordre d'exécution des traitements du programme. Une conséquence importante de cette règle est que les traitements qui n'échangent pas de données sont libres de s'exécuter en parallèle. Cette propriété du langage G facilite le développement d'applications multiprocessus, particulièrement intéressantes dans le cadre du contrôle de systèmes réactifs (embarqués ou non). La hiérarchisation d'un diagramme sous Labview est basée sur une logique parent/enfant où les fonctions sont représentées par un sous VI. Un programme développé sous Labview peut donc présenter une arborescence importante (comme c'est le cas ici) mais sans que le diagramme du programme de plus haut niveau ne soit complexe.

Une présentation très simplifiée de la démarche de création du programme est exposée dans les paragraphes suivants.

La programmation du système a donc débuté par la création de pilotes de communication avec les instruments dans Labview étant donné qu'aucun driver pour le matériel sélectionné n'était disponible ou de bonne qualité (ne répondant pas aux bonnes pratiques de programmation [143]). Un effort particulier a été entrepris dès le début de ce travail pour respecter les pratiques de programmation adéquates sous Labview afin de permettre un maintien et une évolution future du code convenable. Les drivers sont réalisés via des commandes VISA bas niveau avec les instruments série. Un exemple de VI pour la création d'une requête d'écriture/lecture sur un débitmètre est présenté figure 60 :

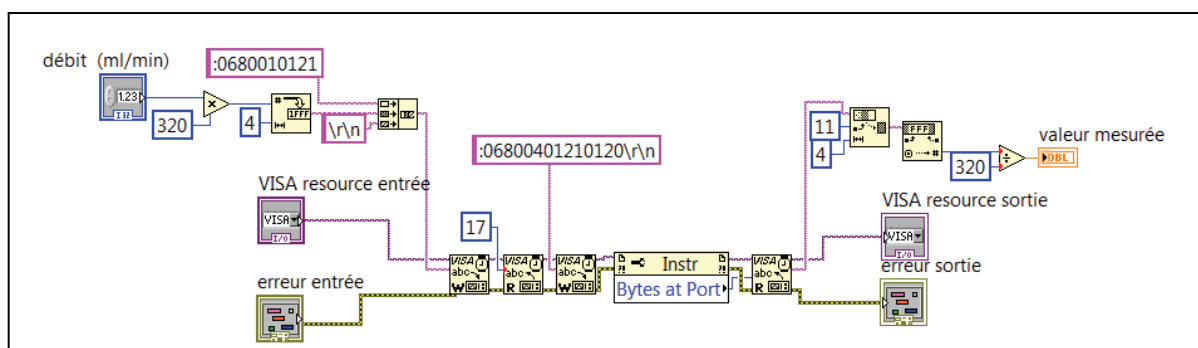


Figure 60 : Exemple de VI pour la lecture écriture sur débitmètre

Une fois les différents pilotes opérationnels, la conception du programme global a été réalisée. Celui-ci comprend une boucle principale cadencée à 500 ms pour le contrôle des instruments numériques, l'écriture des variables de procédé dans un fichier TDMS et l'affichage de ces dernières sur le panneau de contrôle. Une seconde boucle à exécution parallèle cadencée à 100 ms permet quant à elle de commander les électrovannes du dispositif via les contrôles DAQ (pour Data Acquisition) des relais de la carte 6521.

La structure globale du programme est présentée figure 61. Elle ne représente que le diagramme de plus haut niveau, donc une partie modeste de l'intégralité du travail réalisé.

La stabilité de cette version du programme présentée ici (qui est une version où l'asservissement du système n'était pas encore total) a ensuite été largement testée et est apparue comme parfaitement adaptée à l'objectif visé notamment en terme de réactivité (le taux d'occupation du processeur du PC utilisé est inférieur à 2%).



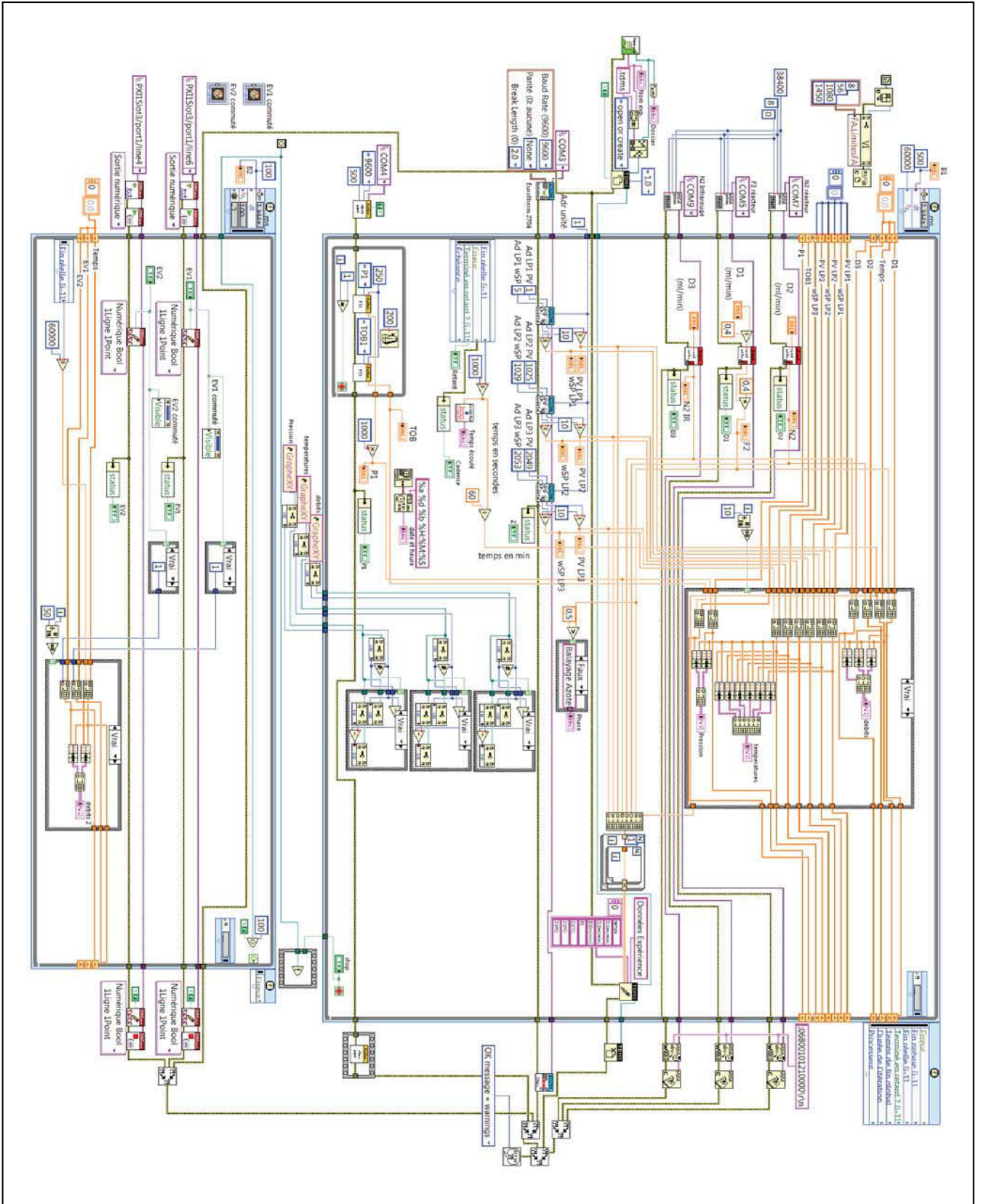


Figure 61 : Diagramme de plus haut niveau du programme Fluodyn

## 2.4. Fluoration du carbure de silicium de morphologie couches minces

### 2.4.1. Présentation de l'étude

La fluoration dynamique du carbure de silicium en poudre conduit difficilement à la synthèse de carbone : le carbone est fortement dégradé sous forme de fluorocarbones volatiles complétant le tétrafluorure de silicium dans la phase gaz générée. Néanmoins, pour diminuer la réactivité du carbure avec le fluor et poursuivre par là-même cette étude, deux options peuvent être envisagées: l'abaissement de la cristallinité et/ou le choix d'une autre texture pour le carbure de silicium. Nous nous sommes alors dirigés vers l'étude de la fluoration de couches minces de carbure de silicium amorphe.

#### 2.4.1.1. Couches minces de carbure de silicium servant de précurseur à la fluoration

Les couches minces de carbure de silicium ont été réalisées par pulvérisation cathodique radiofréquence assistée magnétron par l'équipe « matériaux pour l'optique » du Laboratoire des Matériaux Inorganiques.

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder, sous vide partiel, un solide appelé cible (appelée aussi cathode) au moyen d'ions d'énergie suffisante, afin d'en extraire des atomes qui peuvent alors aller se déposer sur le substrat (ou anode). La pulvérisation cathodique est généralement causée par une collision en cascade dans les couches de surface du matériau cible sous forme de transfert d'impulsion entre les ions bombardant et les atomes de la cible ce qui permet l'éjection de ceux-ci afin d'être recueillis sur le substrat.

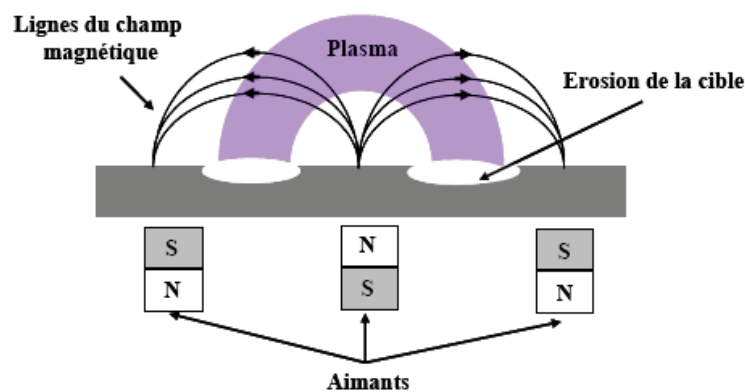


Figure 62 : Coupe schématique d'une cathode magnétron



Les particules éjectées de la cible sont majoritairement neutres. Elles traversent l'espace inter-électrodes et lorsqu'elles arrivent sur le substrat, elles lui cèdent de l'énergie.

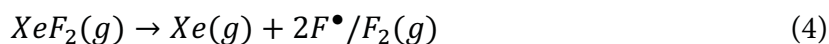
Comme elles sont d'abord adsorbées, elles sont connues sous le nom d'adatoms. Ces entités ont un degré de mobilité sur la surface qui est fonction de leur énergie cinétique, de la force et du type d'interaction. Ces adatoms se regroupent pour former des îlots de croissance dont la densité dépend de leur interaction avec la surface. L'arrivée d'autres particules de la phase gazeuse permet la coalescence des îlots et progressivement la formation d'un dépôt continu sur la surface du substrat.

L'appareillage utilisé est une station de dépôt Alcatel SCM450 utilisant un générateur radiofréquence Alcatel ARF 601 (13,56MHz) pour la génération du plasma. La cible utilisée est composée de carbure de silicium pur à 99,99%. Le substrat utilisé pour le dépôt du carbure de silicium à sa surface est du carbone vitreux (sous forme de plaques de dimensions 10x10x3mm) qui permet une résistance chimique correcte aux traitements de fluoration (néanmoins, préalablement à l'étape de fluoration, les côtés du substrat non recouverts par le dépôt sont systématiquement protégés par du PTFE). L'épaisseur de la couche déposée est directement proportionnelle au temps de dépôt ainsi qu'à la puissance appliqués ( $1,28 \text{ W.cm}^{-2}$  à 1 Pa). Dans le cadre de cette étude, deux épaisseurs ont été étudiées : 300 et 500 nm. La densité des dépôts de SiC est de l'ordre de  $1,9 \text{ g.cm}^{-3}$ .

#### **2.4.1.2. Choix des méthodes de fluoration utilisées**

Il a été choisi d'utiliser la fluoration dynamique comme méthode de synthèse permettant la comparaison de la réactivité vis-à-vis du fluor des morphologies granulaire et couche mince du carbure de silicium. Une difficulté supplémentaire s'ajoute cependant à la fluoration des couches minces à savoir la quantité de carbure déposé qui est de l'ordre de 0,0025mol, les dépôts étant de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour  $1 \text{ cm}^2$ . Les temps de fluoration nécessitent donc d'être très courts. Pour satisfaire ce dernier critère, une méthode de fluoration complémentaire à la fluoration dynamique a été utilisée: la fluoration par décomposition thermique d'un fluorure inorganique solide  $\text{XeF}_2$ . Parmi les agents fluorants capables de se décomposer thermiquement pour générer du fluor, le difluorure de xénon est particulièrement intéressant car il se présente sous la forme d'un solide à température ambiante mais possède une pression de vapeur qui augmente drastiquement avec la température passant de 3,8 mm Hg pour  $25^\circ\text{C}$  à 318 mm Hg pour  $100^\circ\text{C}$  [144]. Une faible

augmentation de température permet donc sa sublimation et sa décomposition sous forme de xénon gazeux et de fluor atomique selon la réaction :



On peut noter que le fluor généré lors de cette décomposition est majoritairement atomique. La réaction de fluoration des couches minces de carbure de silicium est alors [84] :



Cette méthode de fluoration permet un apport plus fin de la quantité de fluor en interaction avec le carbure et donc de favoriser la transformation du carbure en carbone tout en évitant la fluoration de ce dernier.

Expérimentalement, la couche mince de SiC et les cristaux de  $\text{XeF}_2$  sont placés en contact dans un réacteur en inox sous atmosphère inerte en boîte à gants comme présenté en figure 63.

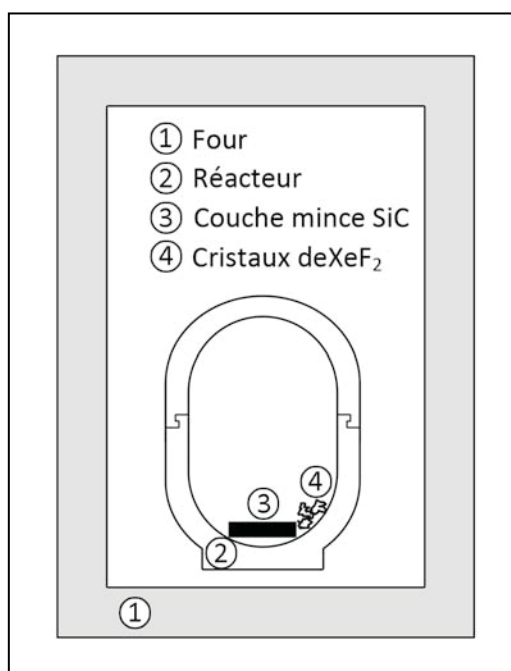


Figure 63 : dispositif de fluoration par  $\text{XeF}_2$

Ce réacteur est ensuite placé dans un four à des températures comprises entre 60°C et 120°C.

### 2.4.1.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

Afin de pouvoir déterminer la composition chimique des couches minces après fluoration, la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS pour «Rutherford Backscattering Spectroscopy» a été utilisée.

Cette technique de caractérisation est une méthode non destructive de dosage quantitatif des éléments chimiques présents dans un échantillon permettant aussi de déterminer l'évolution de leur concentration en profondeur dans le matériau (la profondeur d'analyse se situe entre quelques nm et 1  $\mu\text{m}$ ). L'échantillon est soumis à un faisceau de particules alpha (des ions  $\text{He}^+$ ) monocinétiques qui interagit avec le champ coulombien des noyaux atomiques. Les particules alpha rétrodiffusées sont détectées et analysées selon leur énergie après collision avec l'échantillon. Cette énergie dépend de la masse des atomes diffusants et de leur position. En se basant sur les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, on peut, pour une énergie initiale donnée et connaissant l'énergie des ions rétrodiffusés, remonter à l'élément atomique diffusant.

Cette technique analytique est indépendante de l'environnement des atomes. Elle repose sur le principe de la collision élastique entre deux particules associant différentes grandeurs physiques (voir annexes).

Les différentes analyses RBS menées lors de cette étude ont été réalisées au Centre d'Etudes Hautes Températures et d'Irradiation d'Orléans (CEMHTI). Le faisceau de particules alpha, d'énergie de 2 MeV, est produit par un accélérateur de type Van de Graaf avec une intensité de courant de 15 nA. L'incidence est normale à la surface de l'échantillon ( $\theta_1=0$ ) et les particules rétrodiffusées sont détectées à  $165^\circ$  de cette direction par un détecteur silicium dispersif en énergie à une charge de 10  $\mu\text{C}$ . Le détecteur permet de compter les particules et d'attribuer à un canal déterminé celles qui sont de même énergie. Après étalonnage, le numéro de chaque canal est alors corrélé à l'énergie de la particule rétrodiffusée. La zone sondée par le faisceau incident représente une surface de 4  $\text{mm}^2$ .

Les spectres expérimentaux sont ensuite traités à l'aide du programme de simulation SIMNRA. La simulation du spectre par déconvolution permet ainsi de déterminer la composition élémentaire du matériau sondé. Dans le cadre de cette étude portant sur la l'halogénéation de couches minces de carbure de silicium, deux cas de figures ont été rencontrés :

- le premier cas est matérialisé par la présence de créneaux rectangulaires dans le spectre relatif à une composition élémentaire invariante dans la profondeur de la couche : le décalage plus ou moins important en énergie d'un créneau est lié à l'épaisseur de la couche et donc à la profondeur des atomes de l'élément considéré rétrodiffusant les particules alpha par rapport à la surface de l'échantillon. Une seule sous-couche est ainsi utilisée dans SIMNRA pour simuler l'intégralité de l'épaisseur de la couche encore présente sur le substrat. Un exemple de couches minces de composition homogène en profondeur est présenté en figure 64.

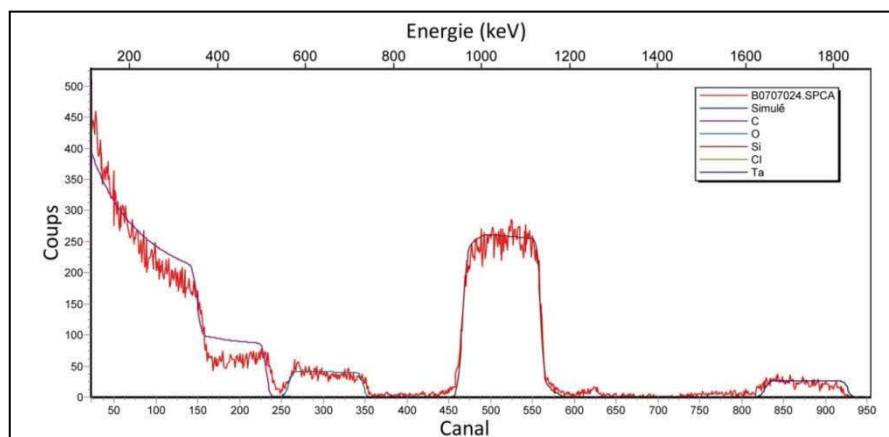


Figure 64 : Simulation par SIMNRA d'un spectre d'une couche de SiC après fluoration présentant une composition homogène dans l'épaisseur

- le second cas est représenté par la présence de créneaux asymétriques : la composition de chaque élément présent dans le matériau varie en fonction de la profondeur dans la couche (axe normal à la surface de l'échantillon). Il est alors nécessaire de simuler le spectre par un nombre suffisant de sous-couches matérialisant le gradient de composition présents dans la profondeur de la couche mince. Un exemple est présenté en figure 65:

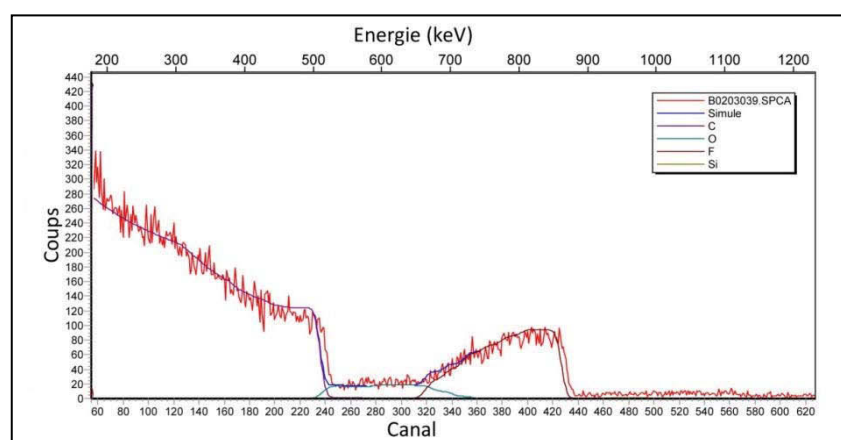


Figure 65 : Simulation par SIMNRA d'un spectre d'une couche de SiC après fluoration présentant une composition variable dans l'épaisseur

## 2.4.2. Premiers essais de fluoration de couches minces de silicium

### 2.4.2.1. Conditions opératoires et analyse chimique des matériaux obtenus

Dans un premier temps, différentes expérimentations, présentées au tableau 14, ont été menées pour comparer l'efficacité des deux traitements de fluoration sur la conversion du carbure en carbone. La nomenclature utilisée pour référencer chaque échantillon est [numéro échantillon]-[méthode de fluoration : Xe pour XeF<sub>2</sub> et F pour fluoration dynamique par F<sub>2</sub>]. Pour ces premiers essais de fluoration, les couches de SiC ont toutes une épaisseur initiale de 300 nm.

Comme on peut le constater dans ce tableau, la stœchiométrie carbure/fluor en interaction est toujours en excès vis-à-vis du fluor pour compenser les volumes des réacteurs utilisés qui engendre des pressions partielles en fluor faibles.

Echantillon	Température de fluoration (°C)	Durée de fluoration	Rapport molaire SiC/F <sub>2</sub>
1-Xe	120	70h	1/10
2-Xe	120	70h	1/50
3-Xe	120	20h	1/50
4-F	130	120s	1/200
5-F	130	300s	1/80
6-F	30	120s	1/200

Tableau 14 : Conditions de fluoration de la première série de couches minces

Les compositions chimiques par RBS (%at) de cette série d'échantillons sont présentées au tableau 15 :

Echantillon	Si	C	F	Ni	N	O
1-Xe	35,9	55,0	3,0	0	3,0	3,0
2-Xe	0	86,0	7,0	0	2,0	5,0
3-Xe	0	33,7	42,0	0	4,0	8,0
4-F	7,0	40,4	35,3	7,0	3,0	7,0
5-F	3,0	53,4	32,2	5,0	3,0	3,0
6-F	3,0	25,7	50,0	9,0	3,0	9,0

Tableau 15 : Pourcentages atomiques par RBS de la première série de couches minces

On peut tout d'abord constater que la conversion du carbure en carbone est globalement efficace quelle que soit la méthode de fluoration envisagée : les pourcentages de silicium résiduel sont faibles.

En ce qui concerne la fluoration par décomposition thermique de  $\text{XeF}_2$ , on constate cependant que l'échantillon 1-Xe présente, par opposition à 2-Xe et 3-Xe, un taux de silicium important : ceci est principalement dû à la quantité de  $\text{XeF}_2$  mis en interaction : le rapport  $\text{SiC}/\text{F}_2$  de 1/10 est insuffisant pour permettre la conversion totale du carbure par extraction des atomes de silicium sous forme de tétrafluorure de silicium gazeux. Cela montre néanmoins que l'avancement de la réaction est modulable par l'utilisation d'une quantité appropriée de  $\text{XeF}_2$  et que des conversions partielles dans l'épaisseur de la couche sont possibles comme on pourra le constater par la suite en microscopie électronique à balayage. Un rapport molaire  $\text{SiC}/\text{F}_2$  plus élevé conduit à l'extraction totale du silicium de la couche sous forme de  $\text{SiF}_4$  gazeux mais une durée de fluoration minimum est requise à priori pour permettre la désorption du fluor de la nouvelle matrice carbonée poreuse matérialisée par la présence importante de fluor dans l'échantillon 3-Xe.

Cette observation est systématique sur les échantillons traités par fluoration dynamique : la quantité de fluor est très importante et peut être corrélée aux différents composés s'étant formés durant la réaction. On constate la présence de nickel en RBS qui est due à la formation de  $\text{NiF}_2$  par interaction entre le fluor moléculaire et le réacteur en nickel, mais la plus importante part du fluor détecté est sûrement liée à la présence d'espèces gazeuses physisorbées dans la matrice carbonée comme  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$  mais aussi de fluor moléculaire. On peut néanmoins noter que la désorption de ces espèces semble être favorisée par l'élévation de la température de synthèse comme en témoignent les analyses chimiques des échantillons 4-F et 6-F. En effet, deux fois plus de fluor sont détectés pour l'échantillon synthétisé à 30°C malgré l'efficacité quasi similaire de la conversion en carbone (même taux de silicium résiduel). Il convient donc de définir l'interaction que peut avoir le fluor avec la matrice carbonée : soit physisorbé dans le carbone poreux, soit chimisorbé avec la formation de liaison C-F. Une méthode pertinente permettant d'identifier la nature de la liaison C-F est la spectroscopie infrarouge.

### 2.4.2.2. Identification de la nature de la liaison C-F

Afin de pouvoir identifier la nature de la liaison C-F, des spectres ont été réalisés en mode réflexion diffuse par spectroscopie infrarouge. Le spectromètre utilisé est un Nicolet 5700. Les conditions d'analyse sur la gamme 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  sont de 8  $\text{cm}^{-1}$  pour la résolution et de 512 scans pour l'accumulation. La figure 66 montre les spectres FTIR des couches minces après fluoration par  $\text{F}_2$  ou par  $\text{XeF}_2$ . Du fait de l'utilisation de ce mode de réflexion diffuse pour l'enregistrement des spectres, adapté à la mise en forme couche minces, il faut tout d'abord noter que le rapport signal/bruit est faible et que les bandes de vibration caractéristiques de SiC à 820  $\text{cm}^{-1}$  et à 900  $\text{cm}^{-1}$  ne peuvent être observées. Elles ont cependant été observées en mode transmission pour des couches minces déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats de silicium transparent. Après fluoration directe, trois bandes d'absorption principales sont visibles à 1180, 1450 and 1620  $\text{cm}^{-1}$ . La première est attribuée à la vibration de liaisons C-F semblables à celle obtenues pour des graphites fluorés avec une liaison carbone-fluor ioniques[145]. Les deux autres sont relatives à la formation de carbone sous forme  $\text{sp}^2$  C-C et C=C, respectivement.

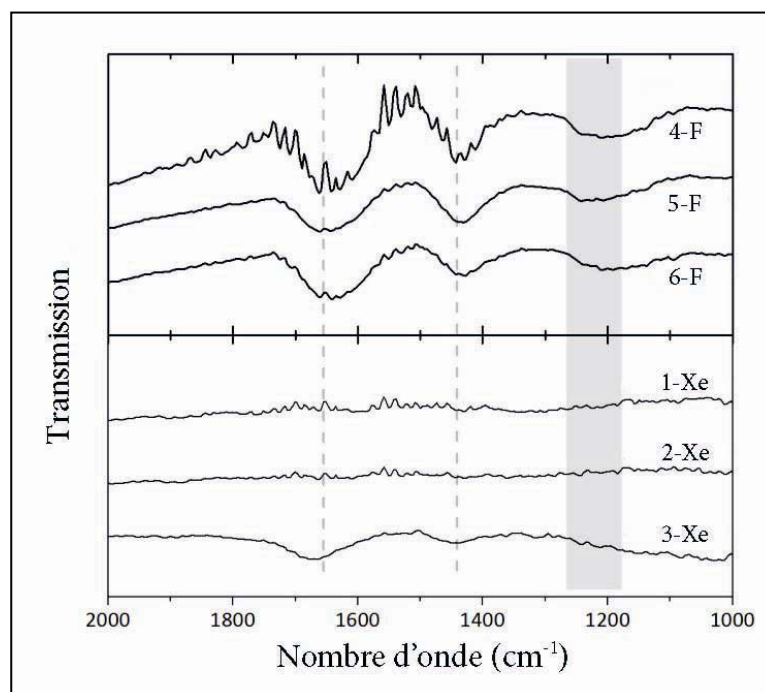


Figure 66 : Spectres FTIR des couches minces de SiC après fluoration par  $\text{F}_2$  ou par  $\text{XeF}_2$

Les spectres des échantillons fluorés par  $\text{XeF}_2$  montrent que seules les vibrations relatives à la formation de carbone apparaissent, aucune vibration liée à la présence de liaison carbone-



fluor n'est visible. Ce fait expérimental peut s'expliquer par la plus grande stoechiométrie en fluor utilisée pour la fluoration directe qui a conduit à la fluoration du carbone néoformé.

### 2.4.2.3. Morphologie des couches de SiC après fluoration

Pour les conditions de dépôt du carbure de silicium utilisées, la croissance de la couche mince est de type colonnaire comme on peut le constater sur la figure 67 par Microscopie Electronique à Balayage.

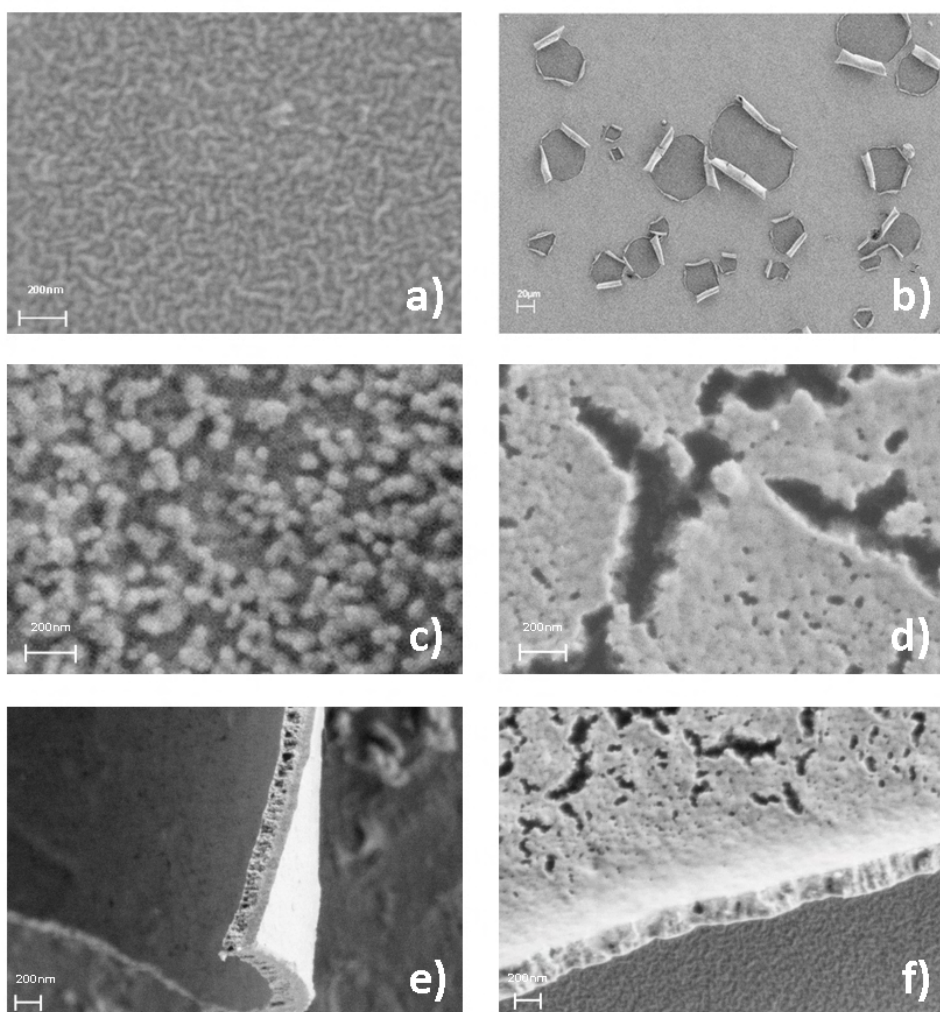


Figure 67 : Clichés MEB de a) carbure de silicium avant fluoration, b,d,f) après fluoration dynamique sous fluor moléculaire  $F_2(g)$  (4-F), c,e) après fluoration par décomposition de  $XeF_2$  (2-Xe)

Les atomes de silicium sont ensuite extraits de la structure amorphe de carbure de silicium. On obtient alors une nouvelle couche mince avec un réseau de carbone nanostructuré en colonne et entouré par des colonnes poreuses (Figure 67e, Figure 67f). Les



colonnes poreuses ont un diamètre moyen de 20 nm permettant la diffusion des espèces gazeuses (fluor et fluorure de silicium) durant le processus de synthèse. Dans le cas du traitement par  $\text{XeF}_2$ , on peut noter la structuration de surface particulière avec la formation d'îlots de carbone régulièrement dispersés à la surface. Dans le cas de la fluoration dynamique, la forte réactivité du fluor moléculaire combinée à son emploi en sur-stœchiométrie conduit à la réorganisation de la structure poreuse (Figure 67d) qui empiète sur la structure carbonée et provoque des arrachements et des replis de la couche mince, i.e. des dommages irréversibles (Figure 67b). Par fluoration par  $\text{XeF}_2$ , la réorganisation de la structure poreuse n'a pas lieu et la surface du CDC formé est homogène, aucun arrachement de la couche mince n'a été enregistré (Figure 67c, Figure 67e).

#### 2.4.2.4. Structure de la nouvelle phase carbonée formée

Des spectres obtenus par diffusion Raman représentatifs des couches minces après fluoration sont présentés en figure 68. On doit tout d'abord signaler que pour les couches minces de SiC initiales, les bandes caractéristiques aux environs de  $790$  et  $970\text{ cm}^{-1}$ , attribuées aux modes transverses et longitudinaux de vibrations des phonons du carbure de silicium [146, 147], respectivement, quel que soit son polytype, ne sont pas détectables du fait du caractère amorphe de la couche mince après dépôt par pulvérisation. Après fluoration, deux bandes apparaissent, caractéristiques de la formation de carbone. La bande large à  $1600\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de carbone amorphe non hydrogéné [148] ou de carbone impliqué dans des couches minces de type DLC (pour Diamond Like Carbon) [149]. La seconde bande aux alentours de  $1350\text{ cm}^{-1}$  correspond à la respiration d'un cycle graphitique constitué de 6 atomes de carbone [111]. L'intensité de cette bande est un paramètre reflétant le degré de désorganisation dans la phase carbonée [114, 115].

Plusieurs spectres ont été enregistrés du bord vers le centre de la couche mince 4-F (figure 68) et l'évolution montrée est représentative de tous les échantillons fluorés par fluoration dynamique. On peut noter que la largeur à mi-hauteur des deux bandes carbonées est plus large quand l'enregistrement est effectué près du bord de la couche mince du fait d'un caractère plus désordonné du carbone. Ceci peut s'expliquer par une action du fluor en deux temps : un premier temps coïncidant avec l'extraction du silicium et la formation de nanocarbone graphitique et un second temps de déstructuration de la phase carbonée par la formation par exemple de défauts structuraux ou de liaison carbone-fluor.

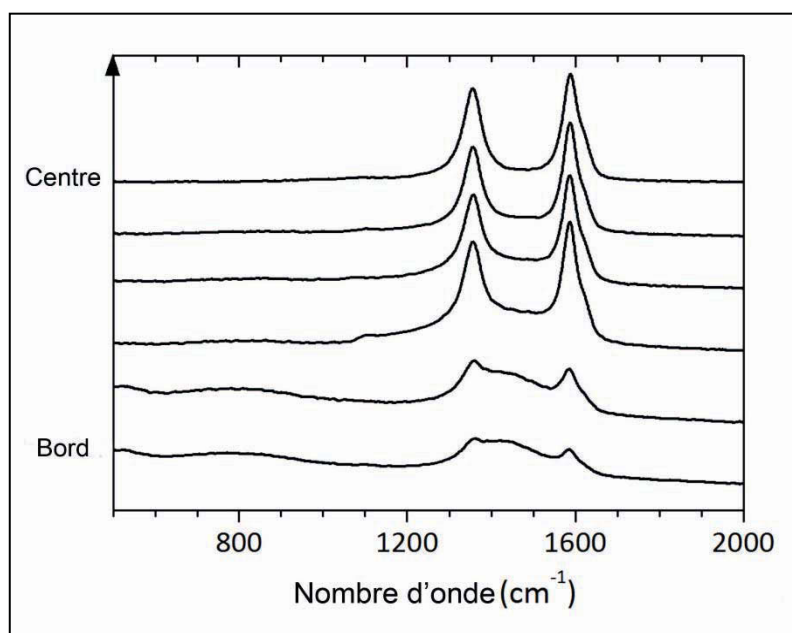


Figure 68 : Evolution des spectres Raman de l'échantillon 4-F du bord vers le centre de la couche mince

Les données obtenues après analyse Raman sont résumées dans le tableau 16 et sont la résultante de valeurs moyennées pour 3 spectres focalisés au centre des couches c'est-à-dire là où la fluoration est la moins efficace et destructrice de façon à prouver l'existence de carbone.

	Position de la bande G (cm <sup>-1</sup> )	Position de la bande D (cm <sup>-1</sup> )	Largeur à mi-hauteur de la bande G (cm <sup>-1</sup> )	Largeur à mi-hauteur de la bande D (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	L <sub>a</sub> (nm)
4-F	1589	1355	47	54	1,4	1,6
5-F	1593	1356	40	46	0,9	1,3
6-F	1585	1355	38	49	0,8	1,2
1-Xe	1586	1349	45	80	1,1	1,4
2-Xe	1590	1349	60	55	1,2	1,5
3-Xe	1596	1349	62	60	1,6	1,7

Tableau 16 : Données issues des spectres de diffusion Raman de couches minces de carbure de silicium fluorées par fluoration directe ou fluoration par décomposition thermique de XeF<sub>2</sub>

La présence de carbone, même pour les plus faibles cinétiques de fluoration, est prouvée par cette méthode de caractérisation. Comme déjà évoqué au chapitre 2, Robertson et Ferrari ont suggéré une classification du carbone d'après la position et la forme de ces deux bandes caractéristiques. Leur classification est particulièrement judicieuse pour les couches minces de

carbone amorphe. Pour cette méthode, la désomation de la bande G de vibrations du carbone organisé nécessite une fonction asymétrique Breit-Wigner-Fano (BWF) et celle de la bande D une fonction Lorentzienne. La figure 69 montre une déconvolution de ces deux pics par cette méthode.

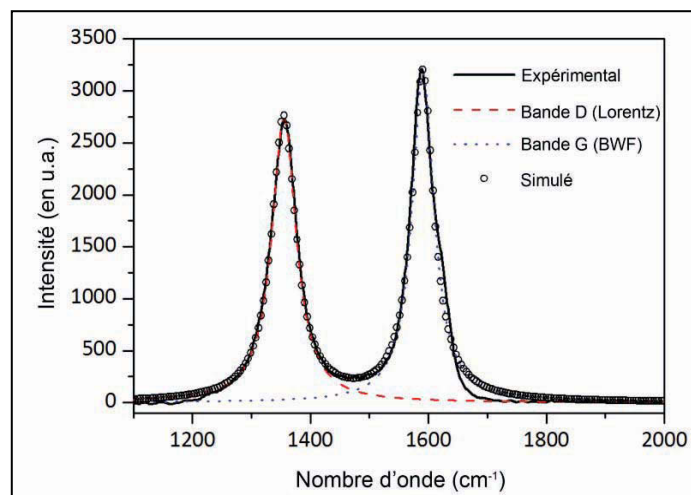


Figure 69 : Exemple de déconvolution d'un spectre Raman (enregistré ici au centre de la couche mince 4-F)

Calculé à partir de cette déconvolution, le rapport  $I_D/I_G$  représente le rapport des aires de la bande D sur celle de la bande G et permet de calculer la longueur de cohérence suivant le plan graphitique  $L_a$  selon la relation  $L_a = 0,740 (I_D/I_G)^{1/2}$ . D'après les résultats obtenus et résumés dans le Tableau 16, les couches minces de carbone peuvent être positionnées entre la fin de la zone 1 et le tout début de la zone 2 selon la classification de Ferrari et Robertson (Figure 70). Ceci signifie que les atomes de carbone ont principalement une hybridation  $sp^2$  et des nanocristallites graphitiques sont préconisés avec une longueur de cohérence correspondant à l'agglomération de 6 à 8 noyaux aromatiques. Quelles que soient la méthode et les conditions de fluoration, aucune différence n'est visible à l'échelle de la diffusion Raman.

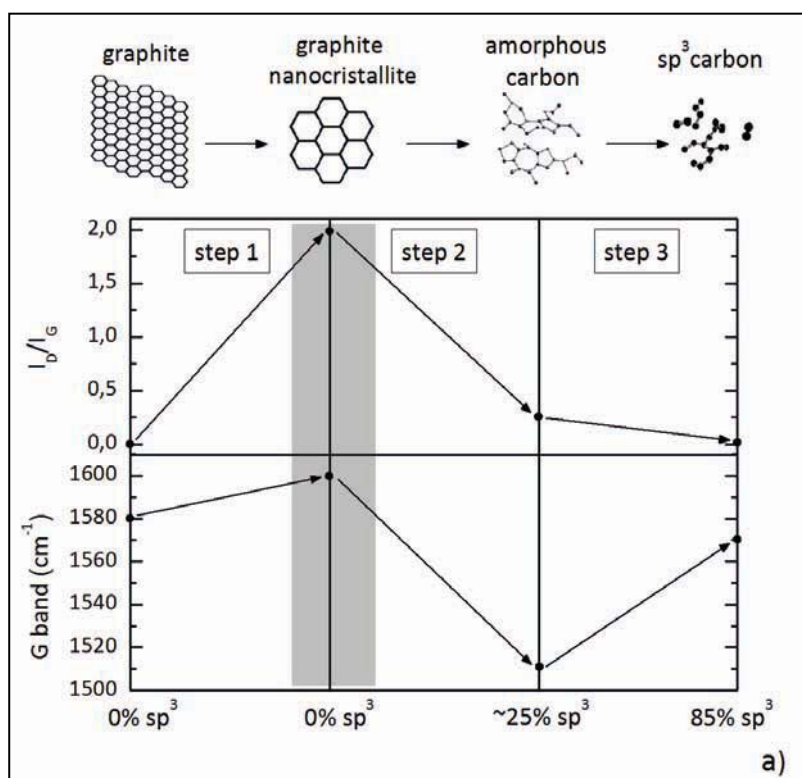


Figure 70 : Classification du carbone formé d'après Ferrari et Robertson [115]

Nous avons donc mis au point des couches minces composites de SiC revêtues de carbone nanostructuré via l'utilisation de la fluoration par décomposition de XeF<sub>2</sub> ou revêtues de carbones fluorés via l'utilisation de la fluoration dynamique sous F<sub>2</sub>. Les revêtements en carbure de silicium sont souvent utilisés pour leur tenue mécanique en particulier leur dureté mais souffrent de propriétés de faibles propriétés de frottement. Quelle que soit la couche formée après fluoration du carbure : carbonée ou carbonée fluorée, une amélioration du coefficient de frottement peut être espérée. En effet, certains carbones et carbones fluorés solides sont considérés comme d'excellents lubrifiants solides avec des coefficients de frottement inférieurs à 0,1. Les produits ont été soumis à des tests de frottement en collaboration avec le Dr Philippe THOMAS et le Pr Jean-Louis MANSOT du Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces (Université des Antilles et de la Guyane, Pointe à Pitre).

### 2.4.3. Tests tribologiques des couches minces de carbures de silicium avant et après fluoration

Le domaine des lubrifiants solides connaît un engouement très important ces dernières années, en regard des potentialités économiques qu'ils sous-tendent, dans le but d'améliorer les capacités de frottement de matériaux engagés dans des contacts mécaniques en

mouvement. Holmberg et al. [150] ont défini que les pré-requis tribologiques d'un lubrifiant solide à la surface d'un matériau en contact mécanique devaient être formulés selon 3 paramètres principaux : le coefficient de frottement intrinsèque à atteindre, l'adhésion du lubrifiant au matériau, et la durée de vie du système qui peut varier considérablement en fonction des conditions d'utilisation (température, pression, atmosphère ...)

Malgré plus de 2000 publications en 25 ans, aucun lubrifiant solide universel, permettant à la fois des coefficients de friction faibles et des capacités d'adhésion maintenues sur une large gamme de conditions d'utilisation, n'existe. On considère qu'un matériau a un comportement de bon lubrifiant solide dès lors que son coefficient de frottement est inférieur à 0,1.

Ainsi plusieurs familles de lubrifiants solides coexistent, parmi lesquelles les composés à structures lamellaires (principalement les chalcogénures de type  $WS_2$  ou  $MoS_2$ ) et les matériaux carbonés, sont probablement les plus intéressants.

Parmi les composés carbonés à potentialité tribologique, on peut citer le graphite, les composites carbone-carbone ou encore les carbonitrides [151], mais un intérêt particulier s'est porté sur les carbones amorphes diamantins (DLC pour Diamond like carbon) [152]. Les performances particulièrement intéressantes de ces derniers (pouvant atteindre des coefficients de friction de 0,04 sous atmosphère ambiante [153]) sont conditionnées à la fois par la nanostructuration du dépôt de lubrifiant (induite par la méthode de dépôt : dépôt physique ou chimique en phase vapeur) que par les précurseurs carbonés utilisés (graphite, gaz hydrocarbonés, carbones amorphes ...). La structure des DLC peut être décrite comme un réseau aléatoire d'atomes de carbones  $sp^3$  ou  $sp^2$  liés de manière covalente formant des îlots de l'ordre de quelques Å. Il a été montré que la présence d'hydrogène terminaux pour saturer les liaisons pendantes de ces carbones était de première importance pour l'amélioration des performances tribologiques [154].

Une autre famille de composés carbonés présentant de bonnes propriétés tribologiques sont les carbones fluorés : des coefficients de friction pouvant atteindre 0,05 sont rencontrés dans certains graphites fluorés par exemple [155]. Ces valeurs sont à relier aux méthodes de préparation de ces composés qui influent sur le taux de fluor et la nature des liaisons C-F, et elles sont généralement attribuées aux faibles interactions présentes entre les feuillets qui limitent la dégradation par cisaillement du matériau lors du frottement [156]. D'autres précurseurs tels que des nanofibres [157, 158] ou des nanocônes [159] ont aussi été étudiés et permettent des performances très intéressantes liées à la minimisation des interactions entre

ces nano-objets par la présence de fluor à la manière de l'hydrogène pour les DLC, i.e. par saturation des liaisons pendantes mais aussi en surface du carbone pour donner un nouveau composé défini à forte hydrophobicité.

#### **2.4.3.1. Tests tribologiques des couches minces de carbures de silicium avant fluoration**

Le carbure de silicium est souvent utilisé comme matériau de structure d'éléments en contact et en rotation en aéronautique et lors de processus d'usinage par exemple. Néanmoins ces propriétés de frottements sont généralement limitées sur les premiers cycles d'utilisation, nécessitant l'emploi d'un lubrifiant externe pour assurer de bas coefficients de frottement lors de cette période de mise en place du tribofilm à l'interface entre les deux pièces en contact.

L'objectif de cette étude est donc d'estimer la potentialité des CDC à assurer le rôle de lubrifiant solide pour éliminer cette période d'initiation et obtenir un coefficient de frottement stable dès les premiers frottements.

Les propriétés de frottement des couches minces ont été obtenues par le biais d'un tribomètre de type sphère-plan alternatif. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 17. Un cycle correspond à un aller-retour de la bille sur la surface à sonder.

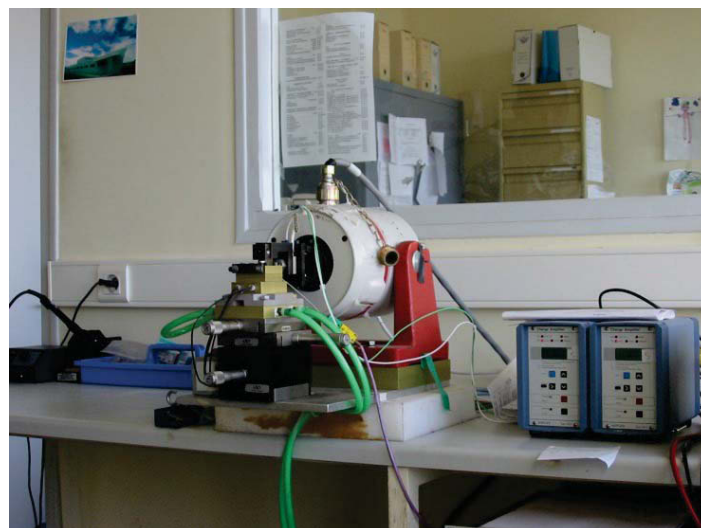


Figure 71 : Photographie du tribomètre

Diamètre du plan : 10 mm	Rugosité de la bille : $R_a = 90 \pm 10$ nm
Diamètre de la bille : 9,5 mm	Diamètre du contact de Hertz : 140 $\mu$ m
Charge appliquée : 10 N	Vitesse de glissement : 2 mm.s <sup>-1</sup>
Pression moyenne : 0,65 GPa	Température : 25 °C

Tableau 17 : Conditions expérimentales des tests tribologiques

Les billes sont nettoyées dans des bains successifs d'éthanol et d'acétone sous ultrasons, entraînant l'élimination des impuretés résiduelles. La plaque est ensuite fixée sur le porte-échantillon. La mesure de la force tangentielle permet la mesure du coefficient de frottement d'après la relation :

$$\mu = \frac{|F_t|}{F_n} \quad (7)$$

En premier lieu, des tests tribologiques ont été réalisés sur les couches minces de carbures de silicium après dépôt par PVD sur le substrat de carbone vitreux ainsi que sur le substrat lui-même.

Pour toutes les expériences réalisées, le coefficient de frottement obtenu pour SiC est élevé au début du test tribologique (voisin de 0,30) pendant une période variant entre 5 et 10 cycles (figure 72 a). Le coefficient se stabilise ensuite à une valeur comprise entre 0,11 et 0,15 jusqu'à la fin de l'expérience (500 cycles), valeur significativement inférieure à celle du carbone vitreux constituant le support, proche de 0,25 (figure 72b). Ces tests mettent en évidence la lacune du carbure de silicium à permettre des performances stables dès les premiers cycles de frottement.

Pour toutes les expériences réalisées, le coefficient de frottement obtenu pour SiC est élevé au début du test tribologique (voisin de 0,30) pendant une période variant entre 5 et 10 cycles (figure 72 a). Le coefficient se stabilise ensuite à une valeur comprise entre 0,11 et 0,15 jusqu'à la fin de l'expérience (500 cycles), valeur significativement inférieure à celle du carbone vitreux constituant le support, proche de 0,25 (figure 72b). Ces tests mettent en évidence la lacune du carbure de silicium à permettre des performances stables dès les premiers cycles de frottement.



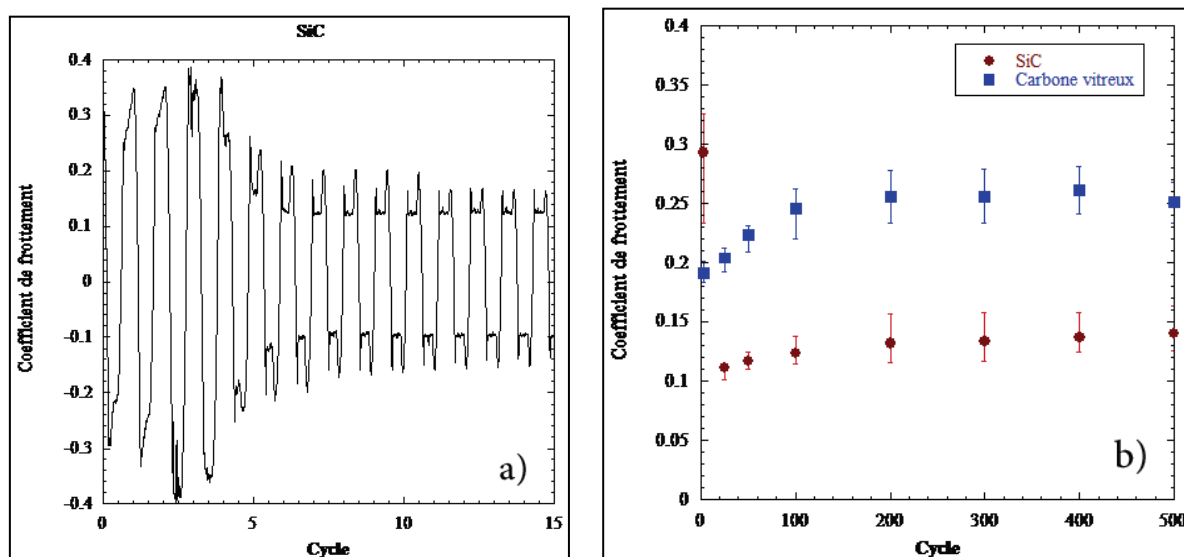


Figure 72 : a) Exemple d'enregistrement d'évolution du coefficient de frottement de SiC au cours des premiers cycles du test tribologique b) Données issues de ces enregistrements pour la couche mince de SiC et le substrat en carbone vitreux en fonction du nombre de cycles

Il convient de s'intéresser maintenant à l'examen des traces engendrées après le test sur la couche de carbure de silicium. Les clichés obtenus par microscopie photonique montre que la couche de SiC est partiellement éliminée au cours du frottement, seule la partie située dans la zone de haute pression, principale contribution au coefficient de frottement mesuré, est confinée dans le contact et reste sur le substrat de carbone vitreux.

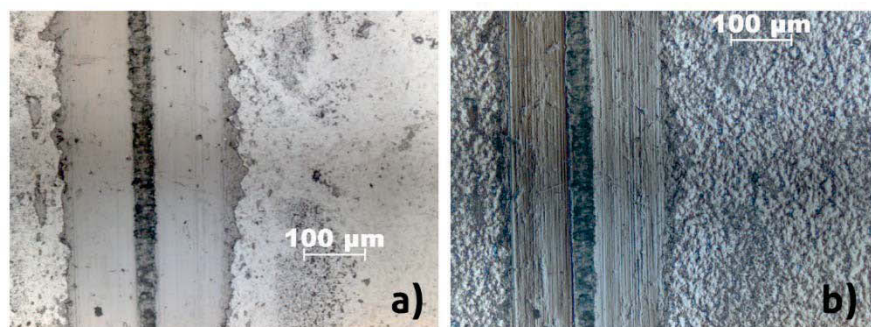


Figure 73 : Clichés en microscopie photonique (a: mode champ clair et b: mode Nomarsky) des traces de frottement de SiC

L'étude de ces mêmes traces en microscopie électronique à balayage (figure 74) montre que la couche résiduelle au centre du contact possède une épaisseur de 1µm et est constituée de SiC comme confirmé par spectroscopie aux rayons X dispersive d'énergie (EDX) (voir annexes). On note donc une certaine fragilité de la couche mince de carbure de silicium sous ces forts régimes de pression.



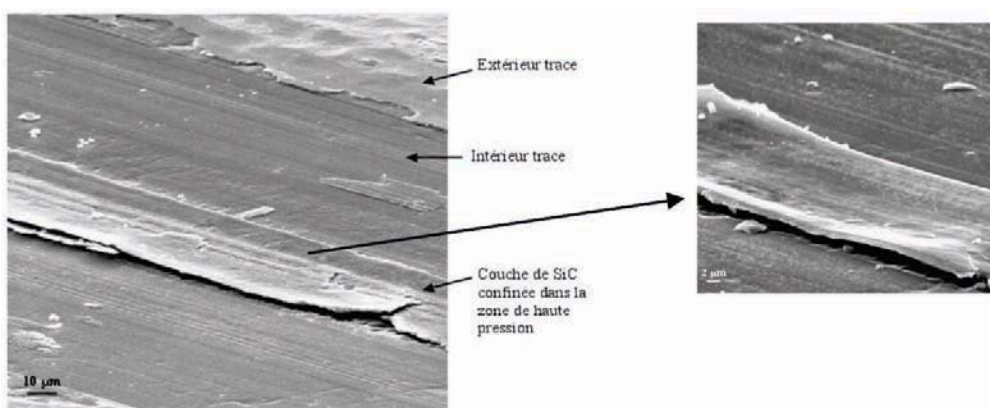


Figure 74 : Clichés de microscopie électronique à balayage illustrant la présence d’une couche de SiC confinée dans la zone de haute pression du contact

### 2.4.3.2. Tests tribologiques des couches minces de carbures de silicium après fluoration

Les couches minces de carbure de silicium après le traitement de fluoration ont ensuite été testées pour les échantillons 1-Xe, 2-Xe, 3-Xe et 5-F dont les conditions d’obtention ont déjà été présentées au tableau 14. La procédure adoptée lors des tests tribologiques sur ces plaques de 1x1cm est la suivante : le coefficient de frottement est déterminé en partant d’un bord de la plaque (trace T1) puis en se déplaçant vers le centre (trace T2), la trace T3 correspondant au centre de la plaque comme on le voit sur la figure 75.

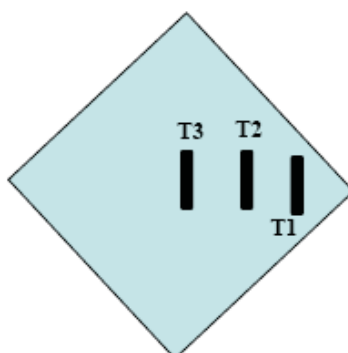


Figure 75 : Positions des analyses tribologiques

Les résultats des tests tribologiques sont rassemblés sur la figure 76 pour les différentes plaques.

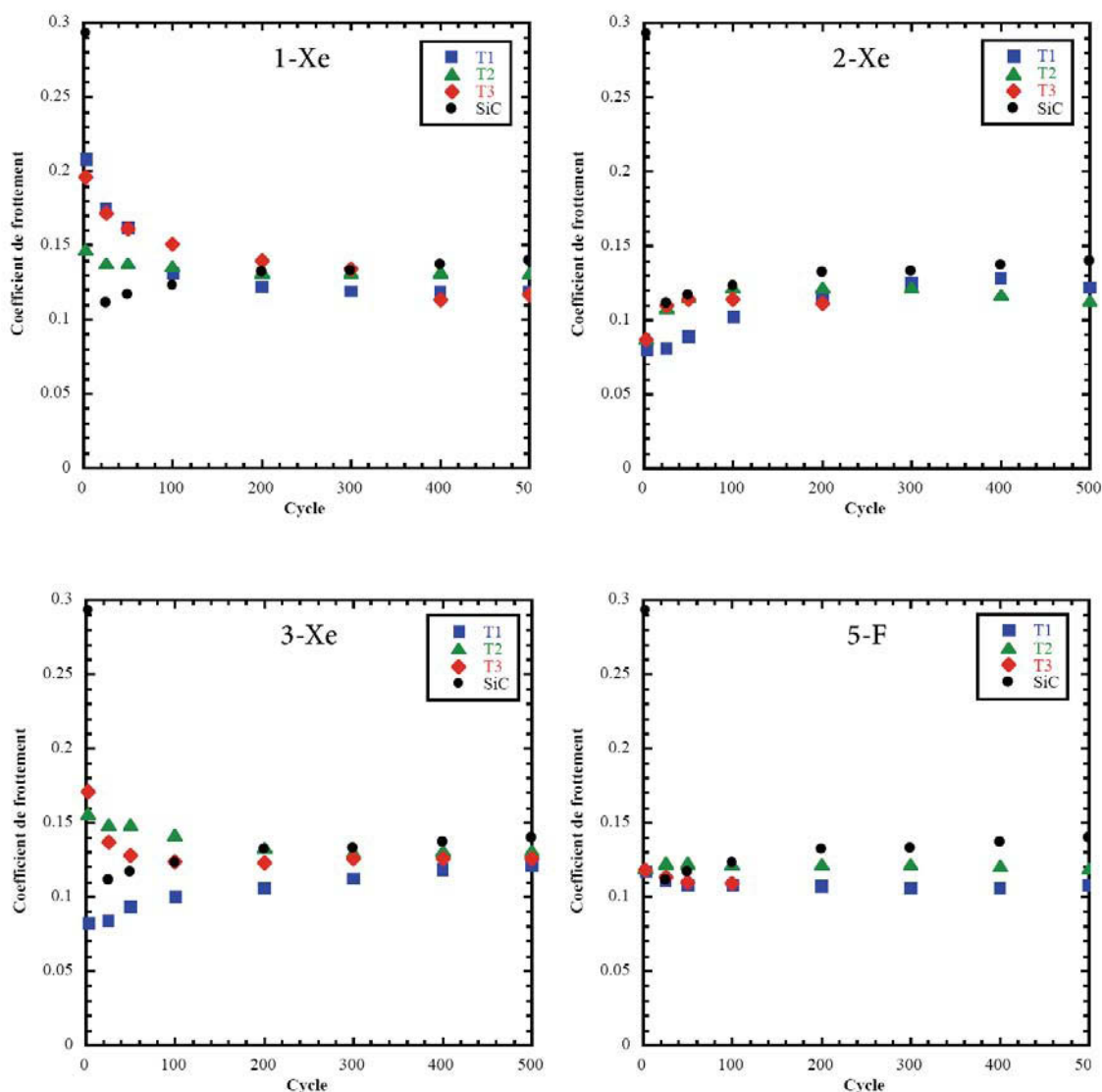


Figure 76 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la position de la trace sur la plaque et du nombre de cycles

Les courbes tribologiques montrent que les coefficients de frottement les plus bas sont observés en début de test, pour les traces réalisées en bord de plaque (T1) excepté dans le cas de l'échantillon 1-Xe. Ceci est particulièrement net pour les plaques 2-Xe et 3-Xe qui présentent des coefficients de frottement faibles ( $\mu = 0,08-0,09$ ) dans les 100 premiers cycles, bien inférieurs au coefficient de frottement obtenu pour SiC. La fluoration de couches minces de carbure de silicium peut donc remplir ce premier objectif. Néanmoins, les différences observées pour certains échantillons selon la position de la trace sur la plaque peut traduire une nature différente de l'interface tribologique.

On peut aussi noter que les valeurs du coefficient de frottement tendent de manière asymptotique au cours du test tribologique à une valeur comprise entre 0,11 et 0,13 quelle que

soit la méthode de fluoration et la position sur la couche mince : ceci suggère une évolution de l'interface tribologique qui semble être identique pour tous les échantillons au-delà de 200 cycles.

Pour les échantillons fluorés par  $\text{XeF}_2$ , deux catégories de comportement tribologique peuvent être dégagées. Dans le cas de l'échantillon 1-Xe, qui correspond à une conversion partielle du carbure de silicium en carbone par  $\text{XeF}_2$ , on remarque que les valeurs du coefficient de friction sont situées à la pondération près (60%SiC-40%C) entre celles observées pour SiC (0,3) et celle d'un échantillon totalement converti comme 2-Xe (0,08) conduisant à une valeur comprise entre 0,15 et de 0,20. L'évolution du coefficient de frottement avec le nombre de cycles semble être en tout point la moyenne des deux comportements tribologiques isolés. Un autre comportement tribologique existe pour les échantillons 2-Xe et 3-Xe. Ces échantillons étant totalement convertis et ne présentant donc plus de carbure de silicium, l'interface tribologique sera donc uniquement constituée de carbones. Les valeurs du coefficient de frottement sont plus basses que celles correspondant au carbone vitreux : ceci est lié à la nature  $\text{sp}^2$  et à la structuration différente du carbone issu de SiC par fluoration comparativement à la nature  $\text{sp}^3$  du carbone vitreux.

Seul l'échantillon 5-F, réalisé par fluoration directe, a été testé par tribologie car cette couche était la moins craquelée selon les clichés MEB. Les coefficients de frottement obtenus pour cet échantillon, sont inférieurs à ceux obtenus pour SiC mais restent légèrement plus élevés que ceux obtenus par  $\text{XeF}_2$ . L'abaissement du coefficient de frottement ne semble pas, dans ce cas précis, lié à la formation d'un carbone dérivé de carbure mais bel et bien à la formation d'un carbone fluoré, en atteste la stabilité au fur à mesure des cycles du coefficient de frottement classiquement obtenue pour les nanocarbones fluorés [157, 158].

La fluoration des couches minces conduit donc quelle que soit la méthode de fluoration à une amélioration du coefficient de frottement des couches minces de SiC. La fluoration par  $\text{XeF}_2$ , conduisant à un carbone nanostructuré, génère un très faible coefficient de frottement au début du cyclage mais ce coefficient augmente progressivement avec le nombre de cycles. La fluoration par  $\text{F}_2$ , conduit à un carbone fluoré solide de coefficient de frottement certes plus élevé en début de cyclage que celui obtenu par la méthode par  $\text{XeF}_2$  mais stable avec le nombre de cycles.

On peut aussi comparer nos résultats à ceux obtenus par Erdemir et al. sur les propriétés tribologiques de CDC issus de la chloration de carbure de silicium [70]: il a été montré que le

coefficient de friction pouvait atteindre 0,15 pour un CDC obtenu par chloration dans les mêmes conditions d'analyse tribologique que cette étude (sous atmosphère ambiante). La fluoration apparait donc comme plus bénéfique à ce stade pour limiter le coefficient de frottement. Néanmoins, des valeurs tendant vers 0,07 ont été obtenues par hydrogénation des CDC après chloration : il a été montré par analogie avec les DLC hydrogénés que la saturation des liaisons pendantes de ces carbones par de l'hydrogène permet de limiter les interactions physiques et chimiques entre le lubrifiant et le matériau à lubrifier et donc de diminuer le coefficient de frottement [160, 161]. En outre, Carrol et al. ont pu mettre en évidence que ces CDC présentent des performances tribologiques améliorées sous atmosphère sèche (à l'opposé de ce qui est observé pour le graphite ou les carbones amorphes), grâce à la présence de nano-oignons de carbone [162].

#### 2.4.3.3. Analyse des couches minces après frottement

D'un point de vue morphologique, il semble que la couche de carbone ou fluorocarbonée formée à l'issue du processus de fluoration (et qui présente de bonnes propriétés réductrices de frottement) soit partiellement éliminée au cours des tests tribologiques. L'analyse en microscopie optique des différentes traces montrent qu'une partie de la couche a disparu avec toutefois des amas restant dans les traces (figure 77). Il apparait donc comme difficile à ce stade de l'étude de déterminer la nature du tribofilm car les analyses par spectroscopie Raman présentent des spectres similaires au carbone avant et après frottement et aucune présence de fluor n'est détecté par EDX dans la trace.

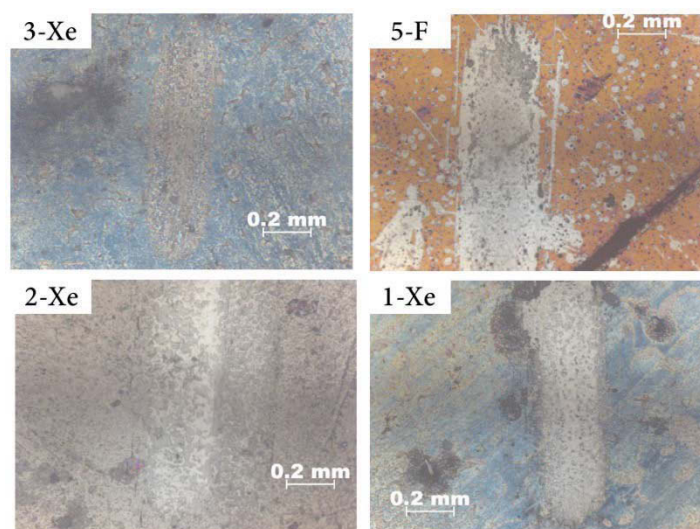


Figure 77 : Clichés en microscopie photonique des traces de frottement observées

Les résultats présentés ici montrent l'intérêt du traitement de fluoration du carbure de silicium pour pallier la période d'initiation du carbure de silicium : pour les premiers 20 cycles, une diminution de 0,30 à 0,08 a pu être mise en évidence. La continuité de cette étude est désormais de moduler la mise en forme du carbure par l'emploi par exemple de blocs de carbure massif qui permettrait de pouvoir identifier la nature du tribofilme et dans un même temps de renforcer l'adhérence de l'interface carbone-substrat. Passons à présent aux propriétés de mouillabilité.

## 2.4.4. Propriétés de mouillabilité des couches minces de carbures de silicium avant et après fluoration

### 2.4.4.1. Généralités sur le mouillage

#### 2.4.4.1.1. Définition du mouillage

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles comme l'automobile, les textiles, les peintures et les adhésifs. La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact ( $\theta$ ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions interfaciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées respectivement par  $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{lv}$  sur la figure 78.

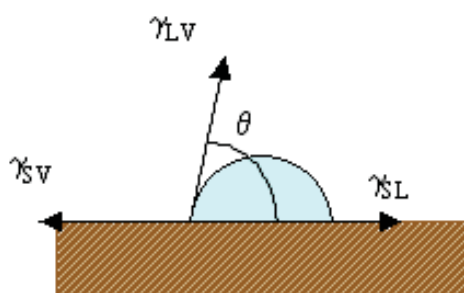


Figure 78 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide

A l'équilibre, la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle. Ce qui conduit à la relation de Young :

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (8)$$

Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée, celui-ci doit être lisse, homogène et plan. Elle présente un angle d'équilibre avec ce support noté  $\theta$ .

On définit trois catégories de matériaux selon les valeurs de cet angle : les matériaux hydrophiles pour des angles de contact inférieurs à  $90^\circ$ , les matériaux hydrophobes d'angle de contact compris entre  $90$  et  $150^\circ$ , et les ceux superhydrophobes d'angle supérieur à  $150^\circ$ .

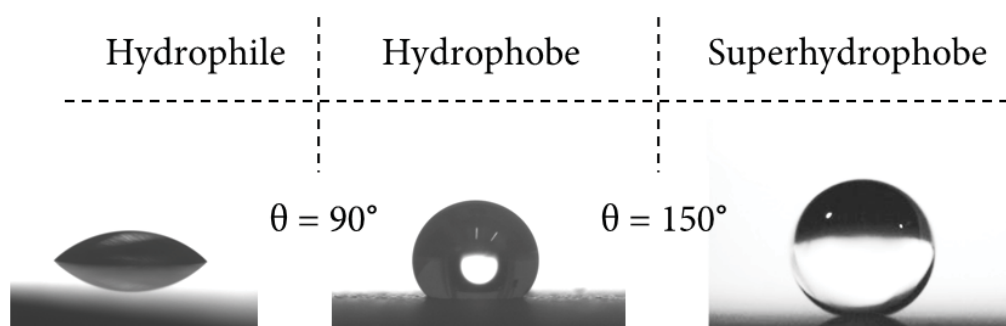


Figure 79 : Images d'une goutte d'eau déposée sur les 3 catégories de matériaux : hydrophiles, hydrophobes et superhydrophobes

La mouillabilité d'un support solide peut être modifiée par traitement chimique de la surface en modifiant sa composition c'est-à-dire en fonctionnalisant l'interface par des molécules à propriétés chimiques différentes, et/ou en formant un film mince sur la surface. On peut également jouer sur sa texturation en modifiant sa rugosité. On trouve dans la littérature, deux modèles permettant de décrire l'influence de la morphologie des surfaces texturées sur le mouillage : le modèle de Wenzel pour les surfaces rugueuses et le modèle de Cassie-Baxter pour les surfaces composites [163, 164].

Côté fonctionnalisation de l'interface, on recense principalement 3 composés favorables au passage d'un comportement hydrophile à un comportement hydrophobe à savoir : les composés perfluorés, les composés carbonés hydrogénés et les composés siliciés.

Côté modification de la rugosité, plusieurs équipes développent actuellement des revêtements nanomodifiés inspirés du monde végétal, en particulier du comportement des

feuilles de lotus [165-173]. Ces surfaces artificielles, fabriquées à partir de nanomatériaux par biomimétisme, c'est-à-dire en imitant la nature, constituent un enjeu industriel considérable et de nombreuses méthodes de synthèse ont été utilisées comme [174-186]:

- La gravure par eau-forte ou etching ( $\text{HNO}_3$ ) et la lithographie comme par exemple la photolithographie, la lithographie à faisceau d'électrons ou electron beam, la lithographie à Rayons X, la lithographie SOFT etc.
- Les processus sol-gel
- L'assemblage colloïdal et polyélectrolytique
- La polymérisation électrochimique et l'électrodéposition cathodique
- L'electrospinning
- Les processus d'assemblage couche par couche de particules ou de polymères

#### 2.4.4.1.2. Appareillage et méthodes de mesures d'angles de contact

Les surfaces avant et après traitement de fluoration ont été caractérisées en collaboration avec le Pr GUITTARD du groupe de Chimie Organique aux Interfaces de l'Université de Nice Sophia Antipolis à l'aide d'un instrument optique type Krüss DSA 10 dont la description est détaillée sur la figure 80.

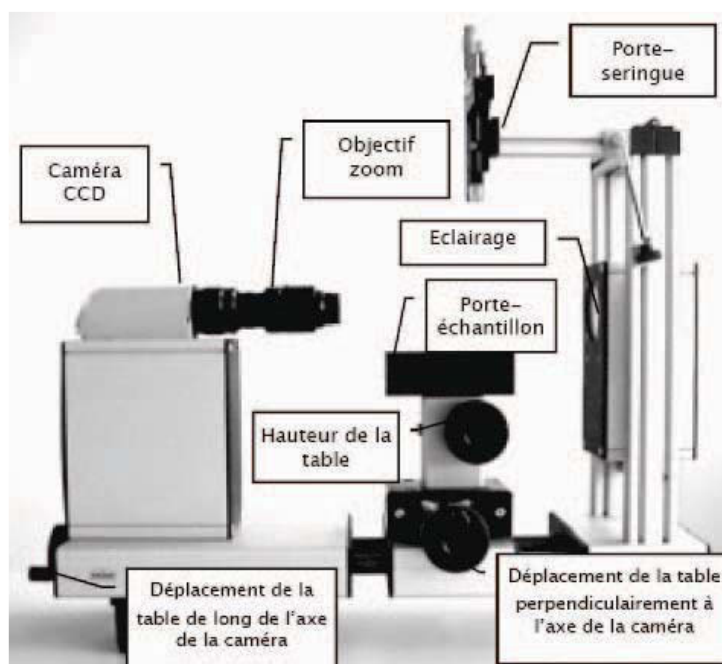


Figure 80 : Image de l'appareil de mesure de l'angle de contact



Les mesures d'angles sont effectuées à l'intérieur d'une chambre thermostatée à 25°C afin de réduire au maximum l'évaporation de la goutte et de maintenir un taux d'humidité constant. Une goutte d'eau de volume donné (entre 0,5 et 3  $\mu\text{L}$ ) est déposée à l'aide d'une micropipette. L'image de la goutte est capturée par une caméra vidéo. L'angle de contact à droite et à gauche est alors mesuré et tabulé. Une moyenne des deux mesures est calculée ainsi que l'écart-type correspondant. Ces valeurs sont calculées à l'aide d'une des méthodes précitées, et affichées sur l'ordinateur pilotant l'instrument. On vérifie les mesures en déposant au moins quatre gouttes de liquide à des endroits différents de la surface.

#### **2.4.4.2. Influence de la méthode de fluoration sur la mouillabilité de la couche**

Les couches minces de la 1<sup>ère</sup> série ont été utilisées pour les tests tribologiques et n'ont donc pas pu être utilisées pour ces tests. Une nouvelle série de couches minces de SiC a été utilisées. De plus, pour pouvoir comparer les effets induits par les deux méthodes de fluoration, de nouveaux essais ont été conduits à rapport stœchiométrique constant, i.e. SiC/F<sub>2</sub> égal à 1/100, quelle que soit la méthode de fluoration. Ce rapport stœchiométrique est plus faible que celui imposé par fluoration directe lors des premiers essais et a pu être obtenu grâce à la nouvelle installation mise en place permettant une régulation plus fine des débits en fluor. De plus, de façon à tenter un renforcement de l'adhésion de la couche de carbone et de la couche de carbure de silicium, un nouveau jeu de paramètres a aussi été mis en place. Dans ce but, différents effets ont été envisagés :

- Effet d'un polissage micronique de la surface du carbone vitreux avant dépôt de SiC
- Effet d'un pré-traitement thermique sous azote à 400°C de la couche mince de carbure de silicium pour renforcer l'interface couche - substrat
- Effet d'un post-traitement thermique à 200°C de la couche mince de carbure de silicium fluorée. Ceci a pour but de favoriser la désorption des espèces physisorbées dans le carbone poreux piégé après la fluoration et de renforcer la force des liaisons chimiques carbon-fluor.
- Effet de l'épaisseur de la couche de SiC initiale



#### 2.4.4.2.1. Conditions d'expérience de la 2<sup>ème</sup> campagne de fluoration par décomposition thermique de XeF<sub>2</sub> des couches minces de carbure de silicium

La même méthodologie que celle présentée précédemment est utilisée pour la fluoration par XeF<sub>2</sub> de ces nouveaux échantillons. Les conditions opératoires de fluoration employées sont pour tous les échantillons une mise en contact de XeF<sub>2</sub> avec la couche de SiC pendant 70h à 120°C. La stœchiométrie XeF<sub>2</sub>/SiC est de 1/100.

Le tableau 18 regroupe les conditions d'expérience pour la 2<sup>ème</sup> série d'échantillons traités par XeF<sub>2</sub> :

	Epaisseur du dépôt initial (nm)	Polissage	Pré-traitement thermique à 400°C pendant 2h	Post-traitement thermique à 200°C pendant 4h	Ratio SiC/F <sub>2</sub>
7-Xe	300	Non	Oui	Oui	1/100
8-Xe	300	Non	Non	Non	1/100
9-Xe	500	Oui	Non	Oui	1/100
10-Xe	300	Non	Oui	Non	1/100
11-Xe	500	Non	Oui	Non	1/100
12-Xe	300	Oui	Non	Oui	1/100

Tableau 18 : Conditions opératoires des échantillons de la 2<sup>ème</sup> série traités par XeF<sub>2</sub>

Les résultats par RBS présentés au tableau 19 montrent des similitudes importantes avec l'échantillon 2-Xe (conditions de préparation : couches d'épaisseur 300 nm, non polies, non pré- et post-traitées, fluorées à un ratio SiC/F<sub>2</sub> de 1/50). De plus, comme attendu, la composition chimique de la couche obtenue est invariante quelle que soit l'effet modulé puisque le ratio SiC/F<sub>2</sub> est imposé constant tout au long de ces expériences. La conversion du SiC est totale pour quasiment tous les échantillons et la fiabilité de cette technique de fluoration semble prouvée. Pour cette série, il a été choisi d'évaluer la composition de la couche dans la profondeur afin de mettre en évidence des éventuels gradients de composition comme présenté en figure 81. On peut constater que les traitements thermiques ont plutôt tendance à déstabiliser l'homogénéité de la couche dans la profondeur. On peut aussi noter que le taux de fluor présent est systématiquement plus faible dans la profondeur de la couche :

la surstœchiométrie en fluor est de moins en moins importante pendant la conversion et la diffusion de ce dernier est défavorisée.

	Epaisseur du dépôt initial (nm)	Epaisseur calculée	Si	C	F	N	O
7-Xe	300	328	0,00	86,2	9,0	0,2	3,8
8-Xe	300	321	0,2	87,7	5,3	1,2	4,9
9-Xe	500	532	11,3	63,9	12,3	0,0	11,0
10-Xe	300	268	0,1	79,6	13,5	0,0	6,3
11-Xe	500	374	0,3	86,4	9,1	0,0	3,5
12-Xe	300	281	0,8	80,4	11,4	0,0	6,7

Tableau 19 : Composition élémentaire moyenne des échantillons de la 2eme série traités par XeF<sub>2</sub> (Si, C, F, N et, O en %at)

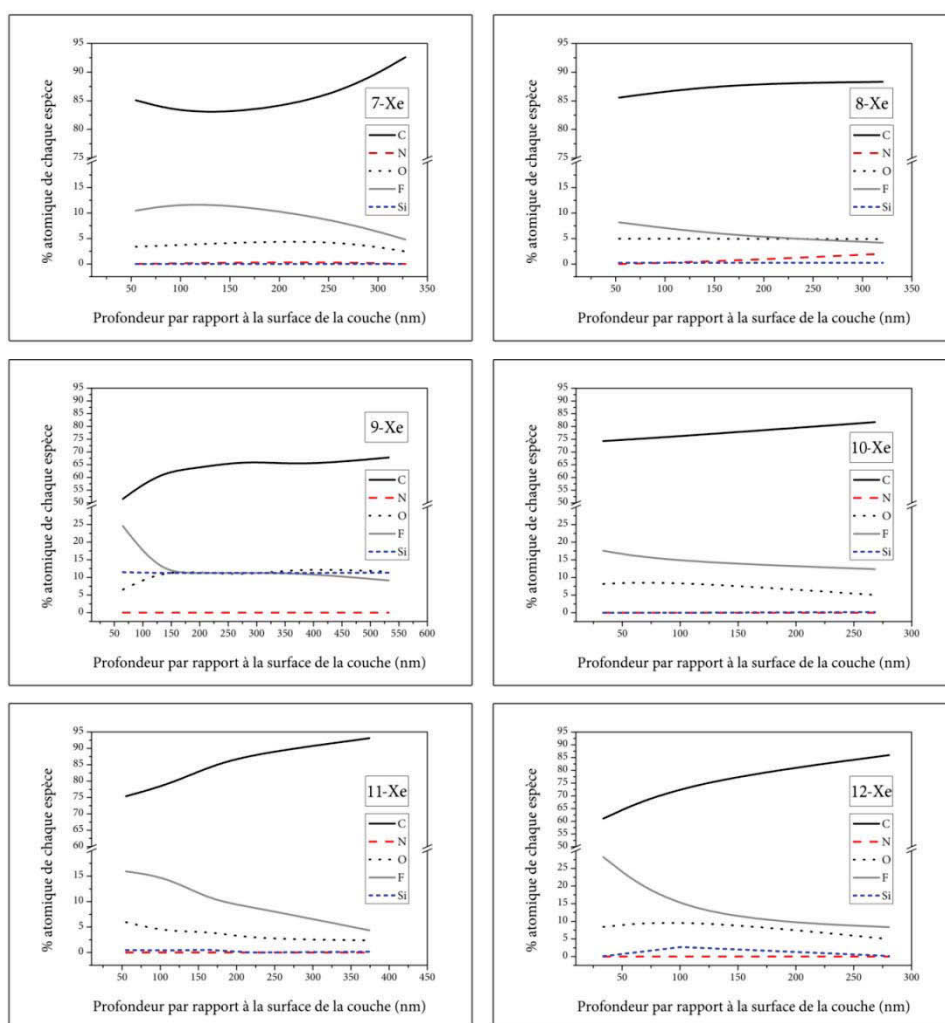


Figure 81 : Evolution de la composition élémentaire par RBS après traitement par XeF<sub>2</sub>.

#### 2.4.4.2.2. Mouillabilité des couches minces fluorées par $\text{XeF}_2$

Les tests de mouillabilité ont été effectués sur les couches dont l'état de surface paraissait visuellement les moins endommagées à savoir toutes celles non pré-traitées. En effet, systématiquement pour les échantillons 7-Xe, 10-Xe et 11-Xe, des décollements de couches minces ont pu être observés. Pour mieux comprendre l'effet du post-traitement, des clichés (figure 82) ont été enregistrés par MEB et comparés à ceux d'une couche mince différant de celle de l'échantillon 7-Xe seulement par le paramètre post-traitement (couche 13-Xe : couche mince de SiC de 300nm, non polie, non prétraitée mais post-traitée).

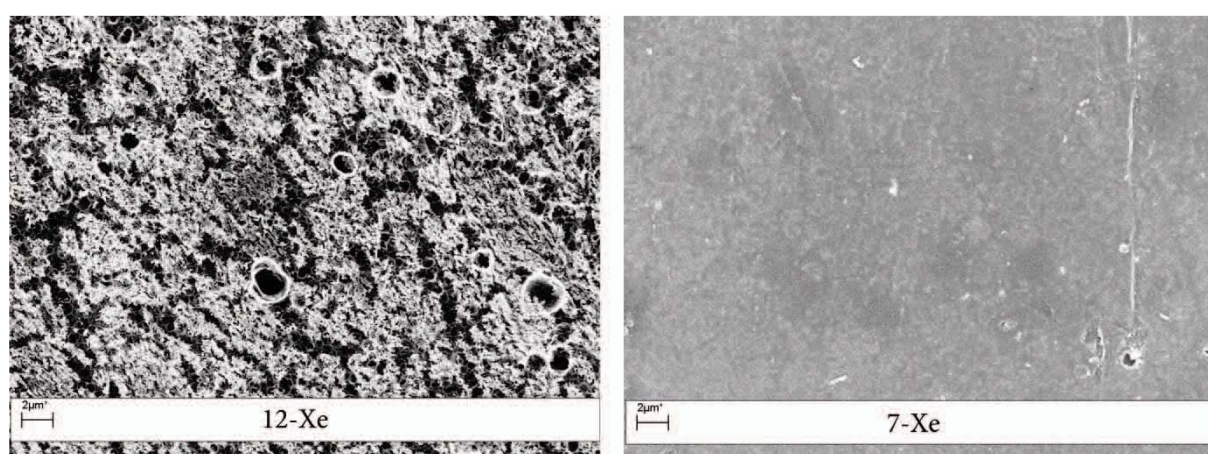


Figure 82 : Clichés MEB montrant de couches minces de SiC pré-traitées (7-Xe) ou non (12-Xe) puis fluorées

Il semble qu'après fluoration, la couche mince déposée ait complètement été arrachée. Deux explications peuvent être proposées : un accroissement de la réactivité du SiC vis-à-vis du fluor du fait de l'accroissement de la cristallinité du carbure à cette température de pré-traitement ou bien un renforcement des problèmes d'adhésion entre le carbone vitreux et la couche mince. Il semble que ce soit cette 2<sup>ème</sup> hypothèse qui soit la bonne. En effet, une analyse DRX en température a été effectuée sur une couche homologue à 7-Xe. Quelle que soit la température appliquée variant de la température ambiante à 1000°C, on observe un profil caractéristique d'un composé carboné de faible cohérence qui n'évolue pas avec un accroissement de la température.

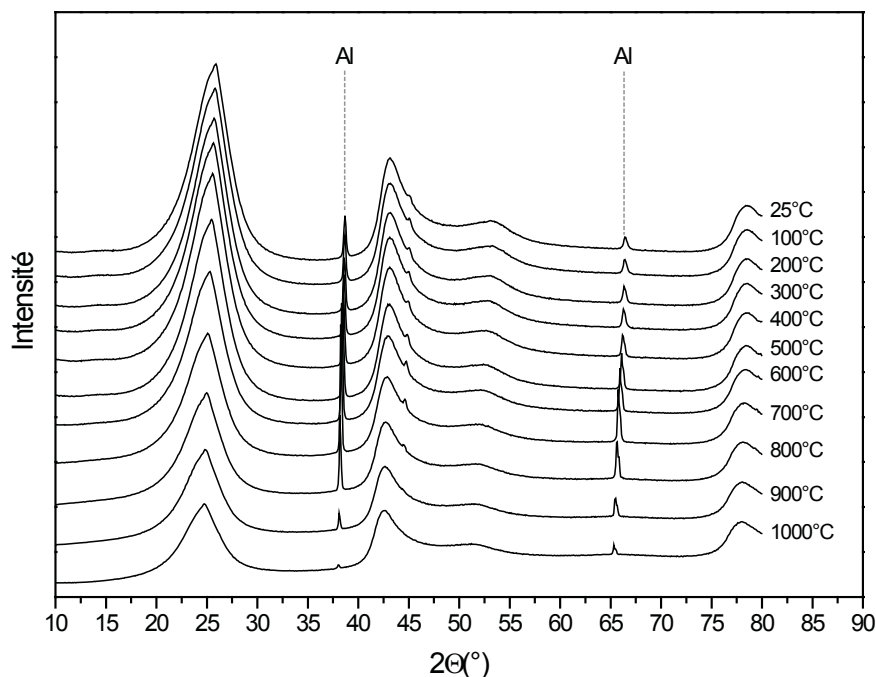


Figure 83 : Diffractogrammes X entre 25 et 1000°C sous argon avec montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup> et palier de 1 h à chaque température

Pour les échantillons non pré-traités, des mesures d'angle de contact ont été effectuées et complétées par des mesures sur de nouvelles couches, comme cela est décrit dans le tableau 20 :

	Epaisseur du dépôt initial (nm)	Polissage	Post-traitement thermique à 200°C pendant 4h	Angle de contact (°)	Stabilité de l'angle avec le temps
8-Xe	300	Non	Non	96	Oui
9-Xe	500	Oui	Oui	47,3	Oui
12-Xe	300	Oui	Oui	50,2	Oui
14-Xe	300	Oui	Non	107,4	Non
15-Xe	500	Non	Oui	22,7	Oui
16-Xe	300	Non	Oui	50,2	Oui

Tableau 20 : Conditions opératoires des échantillons de la 2ème série traités par XeF<sub>2</sub> et dont les propriétés de mouillabilité ont été testées

Il est à noter, pour commencer, que l'angle de contact d'une couche mince de SiC déposée sur un substrat poli est de  $37^\circ$  et non poli de  $23^\circ$ . Les couches minces de carbure de silicium sont donc des matériaux hydrophiles. En fonction des conditions de préparation de la couche, des angles variant d'hydrophile à hydrophobe peuvent être obtenus. Les conditions de préparation mises au point permettent donc une adaptabilité de la surface de ces couches en fonction du besoin industriel requis.

On peut remarquer deux effets notables : l'effet du polissage et l'effet du post-traitement. Par contre, l'épaisseur n'apparaît pas comme un paramètre déterminant. On pourra donc transposer cette méthode de fluoration à des substrats d'épaisseur variable et garantir une même efficacité de la fluoration et des propriétés de mouillabilité. Si l'on compare les échantillons 2 à 2, 8-Xe et 14-Xe, 9-Xe et 15-Xe, 12-Xe et 16-Xe, un gain d'au moins  $10^\circ$  de l'angle de contact est obtenu par le simple effet du polissage. Le développement d'un caractère hydrophobe par fluoration par  $\text{XeF}_2$  ne peut s'expliquer par le seul effet de groupements fluorés en surface puisque l'analyse RBS ne révèle quasiment pas de fluor présent. L'hydrophobicité peut aussi s'expliquer par le développement d'une nanotopologie singulière faite de creux et de plots identifiée par MEB (figure 67). D'où l'importance de la rugosité initiale de la couche mince de SiC avant fluoration. Pour poursuivre cette étude, il conviendra de porter plus d'attention sur les conditions de préparation du substrat et sur le mode de croissance des couches induit par pulvérisation.

L'effet du post-traitement est quant à lui négatif. Si l'on compare 2 à 2, les échantillons 8-Xe et 16-Xe ainsi que 14-Xe et 12-Xe, une chute notable de l'angle de contact est induite par le post-traitement (au moins  $50^\circ$ ). Pour mieux comprendre la modification de surface induite par le post-traitement, les couches ont été caractérisées par MEB et par IR. Par MEB, on passe d'une couche nanostructurée à une couche alternant zone densifiée et zone craquelée telle que décrite en figure 67 (comparaison des clichés b et d). La spectroscopie infrarouge ne montre aucun changement particulier du côté du carbone ou d'éventuelles liaisons C-F.

Un dernier paramètre peut être analysé : la stabilité de l'angle de contact avec le temps. Une seule couche a évolué dans le temps, celle ayant un angle de contact le plus élevé. L'angle de contact est passé de  $107^\circ$  à  $52^\circ$  au bout de 10 min de pose de la goutte d'eau (figure 84).

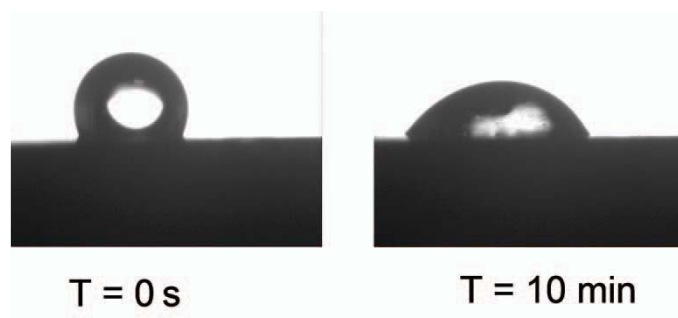


Figure 84 : Evolution de l'angle de contact de la couche 14-Xe en fonction du temps

Des analyses par MEB et EDX couplés ont alors été effectuées d'un bord à l'autre de l'empreinte de la goutte déposée.

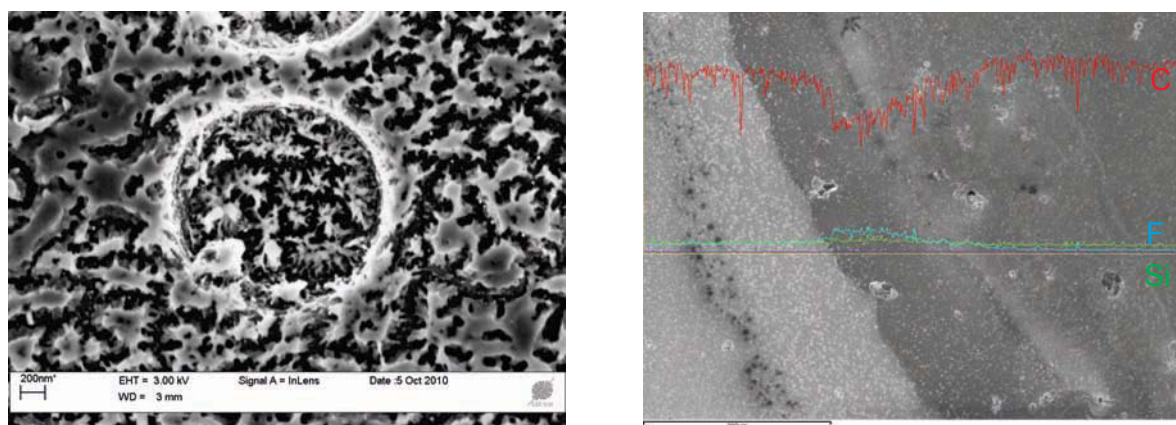


Figure 85 : Analyse MEB et EDX couplée de l'échantillon 14-Xe

On peut encore une fois remarquer la nanotopologie favorable au développement d'hydrophobicité à l'extérieur de la goutte mais aussi plus en profondeur de l'endroit où la goutte a été déposée. La force appliquée par la goutte a conduit à une intrusion de la goutte d'eau à travers les cavités caractéristiques de cette nanotopologie. Cela a eu pour effet de faire migrer le faible taux de fluor présent vers le bord de goutte tel un lavage via certainement la formation de HF (d'où la surconcentration vue par EDX de fluor en bord de goutte et le déficit conjoint de carbone).

#### 2.4.4.2.3. Conditions d'expérience de la 2<sup>ème</sup> campagne de fluoration par fluoration directe sous F<sub>2</sub> des couches minces de carbure de silicium

La même démarche a été entreprise pour les échantillons ayant subi une conversion par fluoration dynamique.



Les conditions de fluoration de la deuxième série de couches minces de carbure de silicium appliquées sont les suivantes : les couches de SiC ont été traitées par un flux à  $40 \text{ mL.s}^{-1}$  de  $\text{F}_2$  pur pendant à  $120^\circ\text{C}$ .

Les conditions opératoires sont présentées au tableau 21 et les compositions élémentaires moyennes par RBS au tableau 22.

	Epaisseur du dépôt initial (nm)	polissage	Pré-traitement thermique à $400^\circ\text{C}$ pendant 2h	Post-traitement thermique à $200^\circ\text{C}$ pendant 4h	Ratio SiC/ $\text{F}_2$
13-F	300	Non	Non	Oui	1/100
14-F	500	Oui	Non	Non	1/100
15-F	500	Non	Non	Oui	1/100
16-F	300	Non	Non	Non	1/100

Tableau 21 : Conditions opératoires des échantillons de la 2eme série traités par fluoration dynamique

	Epaisseur du dépôt initial (nm)	Epaisseur calculée (nm)	Si	C	F	N	O
13-F	300	304	0,1	97,2	2,3	0,0	0,4
14-F	500	439	0,0	80,6	14,9	0,0	4,5
15-F	500	431	0,1	94,3	3,8	0,0	1,9
16-F	500	383	0,1	75,3	19,0	0,0	5,6

Tableau 22 : Composition élémentaire moyenne issue d'analyses RBS des échantillons de la 2eme série traités par fluoration dynamique (Si, C, F, N et O en %at)

Si aucun effet marquant des différents traitements supplémentaires employés sur les couches de SiC avec  $\text{XeF}_2$  n'avait pu être identifié, on peut constater dans le cas de la fluoration dynamique, qu'un post-traitement thermique à  $200^\circ\text{C}$  permet de grandement désorber le fluor faiblement lié à la matrice. D'une part, cela confirme la nature du fluor présent dans ces couches qui ne crée pas d'interactions fortes avec le carbone par l'intermédiaire d'une liaison C-F covalente. D'autre part, ce traitement permet ainsi d'homogénéiser la composition de la couche en profondeur comme on peut le constater sur la figure 86.

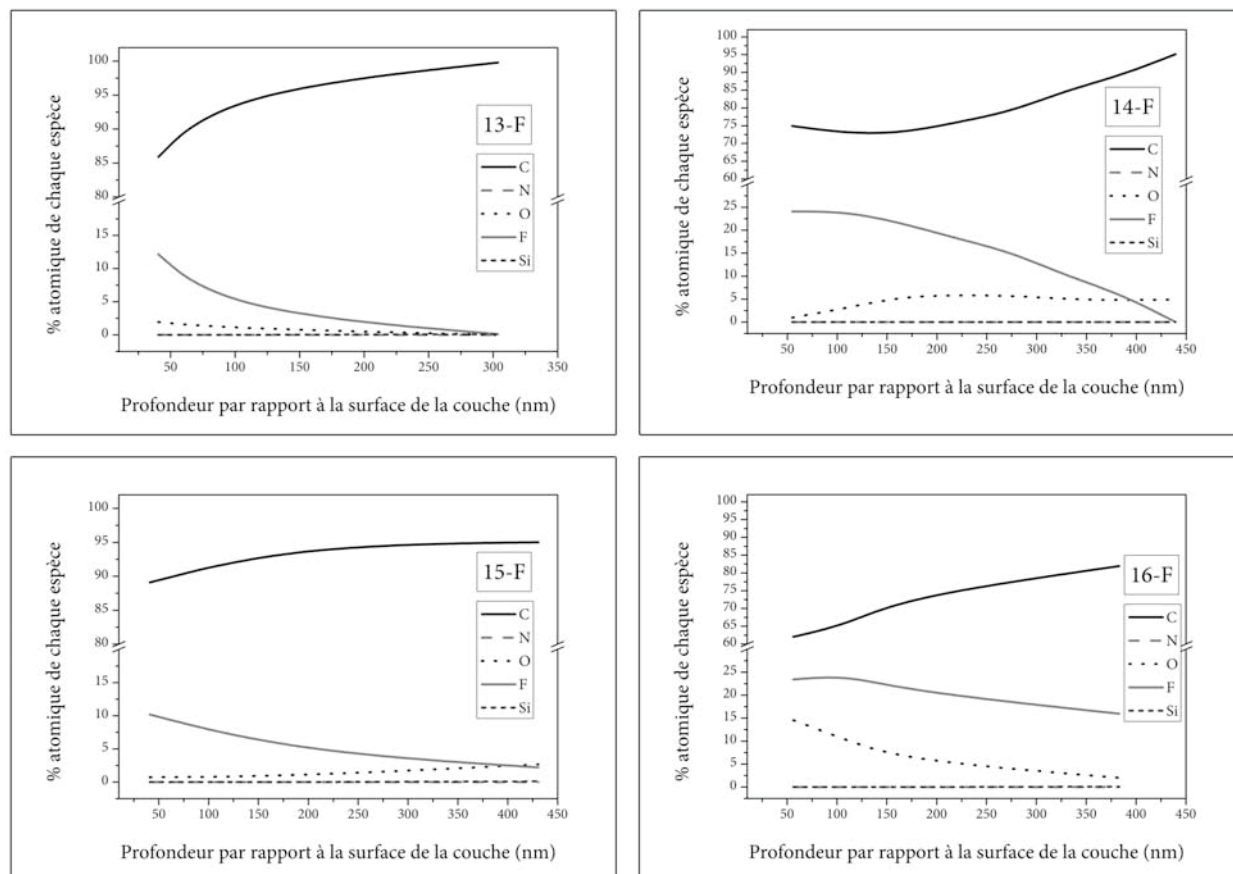


Figure 86 : Evolution de la composition élémentaire par RBS après traitement par fluoruration dynamique

La variation du taux de fluor dans l'épaisseur de la couche est de seulement 10% dans le cas de post-traitement thermique alors qu'il est de 25% sans ce traitement.

Les autres paramètres que sont le polissage ou le pré-traitement thermique n'ont pas d'effet significatif sur la composition de la couche mais peuvent influencer plus spécifiquement sur l'état de surface donc sur la morphologie qui joue un rôle important sur le caractère hydrophobe.

#### 2.4.4.2.4. Mouillabilité des couches minces fluorées par $F_2$ gazeux

Les résultats des tests de mouillabilité effectués sur cette série de couches minces sont donnés au tableau 23.



	Epaisseur du dépôt initial (nm)	polissage	Post-traitement thermique à 200°C pendant 4h	F (% atomique)	Angle de contact (°)	Stabilité dans le temps
13-F	300	Non	Oui	2,3	39,8	non
14-F	500	Oui	Non	14,9	68,5	oui
15-F	500	Non	Oui	3,8	86,8	oui
16-F	300	Non	Non	19,0	73,2	oui

Tableau 23 : Conditions opératoires des échantillons de la 2ème série traités par F<sub>2</sub> et dont les propriétés de mouillabilité ont été testées

Deux lots d'échantillon se distinguent. Le premier lot contient l'échantillon 13-F dont l'angle de contact est faible et non stable dans le temps. Il évolue au bout de 10 minutes vers la valeur de 18°. L'analyse IR et la microscopie MEB révèlent une couche de carbone non nanostructurée et sans liaison C-F forte. Encore une fois, la goutte d'eau solubilise les faibles et peu nombreuses liaisons C-F en présence et l'angle de contact tend vers celui d'un carbone non nanostructuré et non fluoré. Le deuxième lot d'échantillon est celui des couches 14-F, 15-F et 16-F d'angle de contact stable et d'environ 75°. Cette constance de l'angle de contact rend compte d'un même facteur commun à savoir une chimie de surface identique. Cela est d'autant plus vrai pour les échantillons 14-F et 16-F de surconcentration importante en liaisons C-F sur les 40 premiers nanomètres de la couche. Le cas de l'échantillon 15-F se différencie légèrement des deux autres par l'effet du post-traitement. En effet, le post traitement provoque une redistribution du fluor dans la couche (figure 86), le renforcement des liaisons C-F vers un caractère plus covalent comme on le constate sur la figure 34 et l'élimination des liaisons C-F les plus labiles étant donné la forte diminution du pourcentage atomique en fluor entre les échantillons 15-F et 16-F (tableau 22).

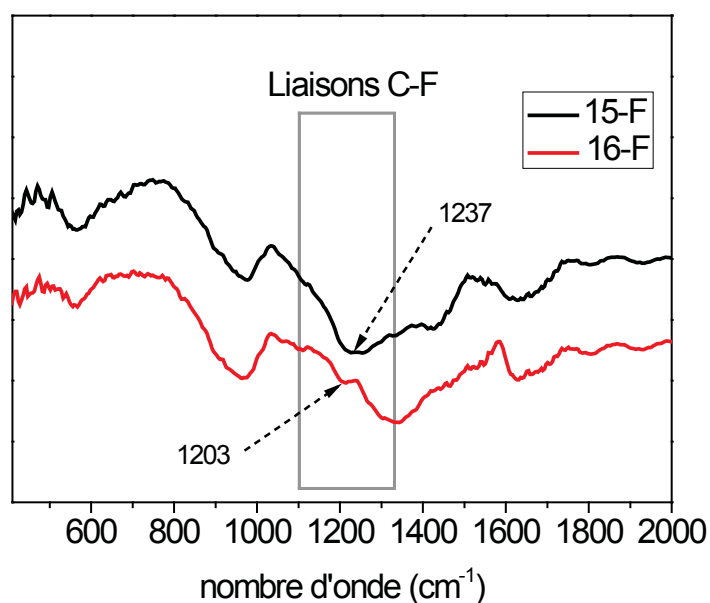


Figure 87 : Spectres IR des couches minces 15-F et 16-F avec et sans post-traitement sous  $N_2$  à  $200^\circ C$ , respectivement

L'utilisation de deux méthodes de fluoration différentes permet de différencier deux contributions distinctes à l'origine de la variation des propriétés de mouillabilité des couches minces de carbone CDC. La fluoration par  $XeF_2$ , si elle ne favorise pas la création d'une chimie de surface stable et au caractère hydrophobe, permet la création d'une topologie favorable à l'obtention d'un angle de contact hydrophobe avec une valeur maximale enregistrée à  $107^\circ$ . Quant à elle, la fluoration par fluor moléculaire  $F_2$  privilégie la formation de nombreuses liaisons chimiques C-F en surface et un angle de contact allant jusqu'à  $87^\circ$  est obtenu.

### 3. Conclusion sur la fluoration du carbure de silicium

Dans ce chapitre, le carbure précurseur à la fluoration était le carbure de silicium. Le fluorure conjointement formé avec le carbone est du tétrafluorure de silicium gazeux qui ne protège pas le carbone. Toute surstœchiométrie conduit donc inévitablement à la dégradation du carbone sous forme de carbones fluorés gazeux. Pour améliorer le contrôle de la quantité de fluor en interaction avec le carbure, une nouvelle installation de fluoration a été entièrement conçue et mise au point durant cette thèse, installation pilotée intégralement sous Labview et permettant un meilleur contrôle des paramètres expérimentaux. Le couplage de la spectroscopie infrarouge à cette installation a permis de mettre en évidence la

simultanéité de formation de carbone à travers la formation de  $\text{SiF}_4$  et de sa dégradation sous forme de  $\text{CF}_4$  principalement. Pour pallier cette difficulté, une alternative a été trouvée en changeant de mise en forme et de cristallinité à travers l'utilisation de couches minces de carbure de silicium amorphe déposé par pulvérisation cathodique magnétron. Pour éviter toute surstœchiométrie, une méthode de fluoration par décomposition d'un agent fluorant a été utilisée. L'utilisation de  $\text{XeF}_2$  comme source de fluor atomique et/ou moléculaire permet une fluoration statique à basse température avec un meilleur contrôle de la stœchiométrie fluor/carbure. Des couches minces de SiC partiellement ou totalement converties ont été obtenues par cette méthode sans formation de carbones fluorés comme montré par spectroscopie IR. Le carbone formé a été quantifié par spectroscopie RBS et sondé par spectroscopie Raman. En complément, la microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence une nanotexture particulière conférant une rugosité atypique à ces matériaux carbonés. Cette typologie a été mise à profit pour des mesures de mouillabilité. En fonction des conditions de fluoration appliquée et de la rugosité initiale de la couche mince de carbure de silicium, des angles de contact modulables de 23 à environ  $100^\circ$  ont été obtenus. Cette même gamme d'angle de contact peut aussi être obtenue par fluoration directe de couches minces mais dans ce cas, la mouillabilité est modulée par la chimie de surface faite de carbones fluorés. En effet, aucune texturation de surface n'a pu être observée et la formation de liaisons chimiques C-F a pu être identifiée par spectroscopie IR. Les propriétés tribologiques des couches minces traitées par ces deux méthodes de fluoration ont été évaluées à l'aide d'un tribomètre sphère-plan. Un plus faible coefficient de frottement a été obtenu pour les couches de carbure de silicium traitées par  $\text{XeF}_2$  faisant de ce carbone un bon lubrifiant solide. Ces couches carbonées constituent une alternative au coating carboné généralement déposé sur les pièces en carbure de silicium pour palier le fort coefficient de frottement de ce carbure sur les premiers cycles de frottement.

## Chapitre 4

# **Discussion autour de la réactivité des carbures de titane, silicium et niobium avec le fluor gazeux**



<b>1. Mise en évidence des différences de réactivité .....</b>	<b>180</b>
1.1. Mise en œuvre expérimentale .....	180
1.2. Comparaison générale en fluorations statiques des carbures de titane, silicium et niobium .....	181
<b>2. Mécanisme de fluoration du carbure de silicium .....</b>	<b>183</b>
<b>3. Réactivité du carbure de titane TiC sous fluor gazeux.....</b>	<b>186</b>
3.1. Effet de la granulométrie sur la fluoration statique de TiC.....	189
3.2. Détermination de la température minimale de réaction de particules de TiC micrométriques sous 1 atm de fluor gazeux.....	190
<b>4. Réactivité du carbure de niobium NbC sous fluor gazeux.....</b>	<b>192</b>
4.1. Fluoration statique de NbC à température ambiante .....	192
4.2. Fluoration statique de NbC à 100°C .....	193
<b>5. Perspectives de la réactivité des carbures avec le fluor.....</b>	<b>194</b>



A travers les précédents chapitres, on a pu constater que bien qu'en apparence les réactions théoriques intervenant lors de la mise en contact du fluor gazeux avec un carbure pouvaient paraître simples, la réalité expérimentale était tout autre avec un nombre important de facteurs pouvant conditionner la réactivité. Si certains ont pu être identifiés comme le rôle de l'état physique du fluorure ou la nécessité d'adapter assez précisément le couple débit de fluor/ température de réaction en condition dynamique, plusieurs zones d'ombres subsistent pour véritablement maîtriser la réactivité pour l'obtention de carbone et étendre la fluoration à l'ensemble des carbures. En effet, de nombreux carbures ont été étudiés comme précurseurs à l'obtention de carbone CDC par chloration comme on a pu le souligner au chapitre 1. Néanmoins l'importante majorité de ces travaux se focalisent sur la nature et les propriétés du carbone obtenu en délaissant l'aspect réactivité : la principale raison est que la chloration de carbures à hautes températures est relativement aisée étant donné l'impossibilité de dégrader le carbone en chlorocarbones dans ces conditions. On peut néanmoins souligner que la réalité expérimentale par chloration est souvent différente de celle suggérée : comme l'a montré Chmiola [47], il existe un important gradient de conversion dans l'axe du flux de chlore gazeux dans le réacteur qui nécessite plusieurs étapes successives de chloration-mélange-chloration avant d'obtenir un matériau (le CDC) avec une faible quantité de carbure résiduel. Ceci est en partie expliqué par la relation qui existe entre concentration en chlore du flux gazeux et vitesse de conversion du carbure en carbone comme ont pu le montrer Becker et al. [187]. On peut en outre ajouter que tous les travaux portant sur l'obtention de CDC par voie chlore utilisent des dispositifs de chloration dynamique (à flux continu de chlore gazeux) pour des raisons évidentes de facilité de mise en œuvre : néanmoins des dispositifs statiques peuvent d'une part permettre de mieux homogénéiser la réaction et d'autre part de renseigner sur les aspects cinétiques par l'intermédiaire du suivi de la pression intraréacteur par exemple.

Le but de ce chapitre est ainsi de mettre en lumière les différences de réactivité qui peuvent exister en fonction du carbure précurseur par fluoration et en conséquence de proposer des perspectives à ce travail de thèse. Pour cela, trois carbures ont été étudiés : TiC avec deux granulométries distinctes, SiC et NbC, qui se différencient par l'état du fluorure formé durant la fluoration.

Le cas du carbure de niobium est intéressant à plusieurs titres. D'une part, il appartient à la même famille de carbures que le carbure de titane c'est-à-dire aux carbures dit interstitiels mais il n'existe qu'un fluorure formé préférentiellement durant sa réaction avec le fluor gazeux, le pentafluorure de niobium NbF<sub>5</sub>. D'autre part, ce fluorure NbF<sub>5</sub> présente un



changement d'état solide/liquide à 79°C et liquide/gaz à 233°C. Il va donc être possible de moduler l'état physique du fluorure formé durant la réaction entre NbC et le fluor gazeux.

## 1. Mise en évidence des différences de réactivité

Dans un premier temps, il a été choisi de montrer de manière globale les différences majeures qui peuvent exister entre ces trois carbures et le fluor gazeux. Pour ce faire, des conditions de fluoration statiques (en réacteur fermé) ont été utilisées.

### 1.1. Mise en œuvre expérimentale

Le but est ici de pouvoir identifier un paramètre expérimental qui permettra le suivi de la réaction dans le temps dans des conditions de fluoration statiques : il a donc été choisi de suivre le paramètre pression totale du réacteur qui va permettre de renseigner sur la consommation du fluor gazeux et l'éventuelle génération d'autres espèces gazeuses pendant la réaction.

Seule l'utilisation du nouveau dispositif de fluoration a permis de réaliser ce type d'expérience. Une description plus complète de ce dispositif, qui représente une part importante de ce travail de thèse, a été faite au chapitre 3. Le schéma du dispositif est présenté en figure 59 au chapitre 3.

La procédure générale d'expérimentation utilisée pour étudier la réaction carbure/fluor est la suivante :

- L'échantillon de carbure sous forme de poudre est placé dans une nacelle au centre du four trois zones (qui garantit après étalonnage une divergence de 2°C sur toute la longueur de la nacelle). L'atmosphère du réacteur est neutralisée par un flux à 100 ml.min<sup>-1</sup> d'azote pendant 60 min.
- Le réacteur est isolé puis porté à un vide primaire de 1 mbar pendant 60 min puis la température désirée est appliquée et le vide maintenu pendant 3h.
- Le fluor est ensuite injecté à débit constant jusqu'à la pression désirée.
- A la fin de l'expérience, l'atmosphère du réacteur est neutralisée par un flux rapide d'azote à 100 ml.min<sup>-1</sup> qui est maintenu au minimum 1h après retour à température ambiante.

Pendant toute la durée de l'expérience, les variables pression, températures et débits de gaz font l'objet d'une acquisition toutes les 500 ms.

## 1.2. Comparaison générale en fluorations statiques des carbures de titane, silicium et niobium

Afin de comparer les trois carbures, des fluorations statiques ont été réalisées à même vitesse d'injection du fluor et à température constante. La figure 88 présente les résultats obtenus pour une température de 150°C avec une injection de fluor à 15 ml.min<sup>-1</sup>. Le début de l'injection se fait à t=0 min puis est arrêtée une fois 0 mbar relatif atteint c'est-à-dire une fois 970 mbar en moyenne injecté (la mesure de la pression étant relative, le vide atteint est fonction de la pression atmosphérique).

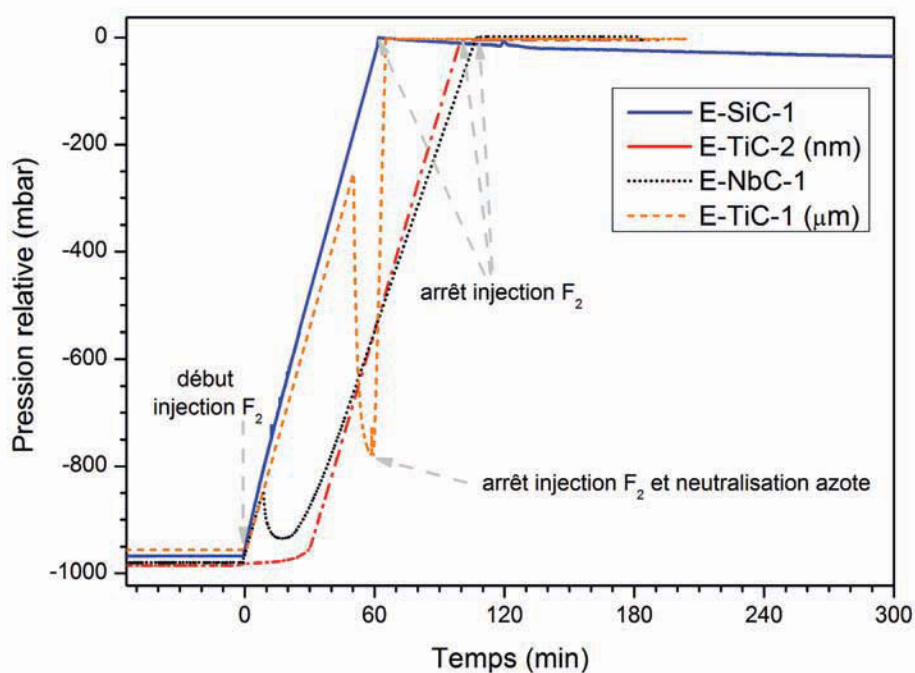


Figure 88 : Variation de la pression intra-réacteur en fonction du temps à 150°C pour différents carbures

On constate que le profil de la variation de la pression est très différent suivant le carbure considéré. Les masses de carbures initialement introduites ont été fixées arbitrairement à 300 mg pour SiC et 500 mg pour NbC et TiC étant donné leurs masses molaires et les réactions attendues (dans tous les cas, le fluor est en large excès, avec un rapport carbure/F<sub>2</sub> inférieur à 1/100) :



Dans le cas du carbure de silicium, on note que pendant toute la durée de l'injection de fluor (donc jusqu'à 0mbar relatif) aucune variation de pression n'est enregistrée : la variation de pression  $dP/dt$  est concomitante avec la variation engendrée par l'injection à débit constant du fluor gazeux. Une fois l'injection terminée, on note une diminution progressive et lente de la pression qui sera plus précisément décrite par la suite : bien que le fluor soit en large excès dans l'enceinte réactionnelle, la cinétique de conversion semble de prime abord relativement lente mais continue comme on pourra le voir par la suite.

Le cas du carbure de titane est diamétralement opposé. Dans les mêmes conditions expérimentales et pour un carbure sous forme de poudre de granulométrie nanométrique, on note pendant 30 minutes à partir du début de l'injection une consommation quasi immédiate du fluor injecté et ce pour une pression relative très faible (à partir de -970mbar) proche du vide maximal atteint. Passées 30 minutes, cette consommation du fluor est brutalement stoppée et la variation  $dP/dt$  est cohérente avec la seule injection continue du fluor. Dans le cas de TiC de taille de grains micrométrique, on observe un seuil de pression minimum pour initier la réaction.

Pour le carbure de niobium, le profil de variation de la pression est à rapprocher de celui observé pour TiC de granulométrie micrométrique. On constate en effet une consommation du fluor là aussi rapide mais à une pression relative légèrement plus élevée que dans le cas de TiC : si on note une très légère consommation du fluor dès le début de l'injection matérialisée par une diminution de la pente  $dP/dt$ , on remarque une importante diminution de la pression faisant penser à un effet de seuil à -845mbar relatif. Cette consommation rapide du fluor est suivie par un retour progressif à une variation quasi normale de la pression avec l'injection de  $\text{F}_2$  symbolisant un arrêt progressif de la consommation du fluor.

Il est intéressant de constater que les différences ou similitudes observées pourraient trouver une explication dans la nature des carbures précurseurs. En effet, les carbures de titane et de niobium présentent des profils de consommation rapide semblant indiquer une relative facilité de rupture de la liaison métal-carbone. Ceci est à relier à leur nature métallique : ces deux carbures appartiennent en effet à la famille des carbures métalliques (ou interstitiels) au

même titre que bon nombre de carbures à base de métaux de transition à l'opposé du carbure de silicium qui lui est un carbure covalent.

En outre, on peut aussi remarquer que l'état du fluorure formé semble corrélable avec la pression de début de réaction à 150°C (et donc peut être aussi à l'énergie d'activation des réactions mises en jeu). Dans le cas de TiC, le fluorure préférentiellement formé est  $TiF_3$  qui est solide à 150°C. Pour NbC, le fluorure formé est le pentafluorure de niobium  $NbF_5$  : celui possède une température de fusion de 79°C et une température de vaporisation de 233°C. Il est donc liquide à 150°C. Alors que, comme on l'a déjà évoqué précédemment, le tétrafluorure de titane  $TiF_4$  est gazeux sur la gamme de température 0-1000°C.

Il convient donc maintenant de s'intéresser un peu plus en détail à chaque carbure afin de comprendre ces constatations.

## 2. Mécanisme de fluoration du carbure de silicium

Comme il a été évoqué au chapitre 3, le cas du carbure de silicium, sous forme de poudre, s'est avéré plus complexe que le carbure de titane. Il a été très difficile de stabiliser le carbone formé par fluoration dynamique de  $SiC \beta$  quelques soient les débits de fluor appliqués, sa dilution avec de l'azote ou les températures de synthèse appliquées. Ainsi, des essais de fluoration statique vont permettre de mieux comprendre cette réalité expérimentale.

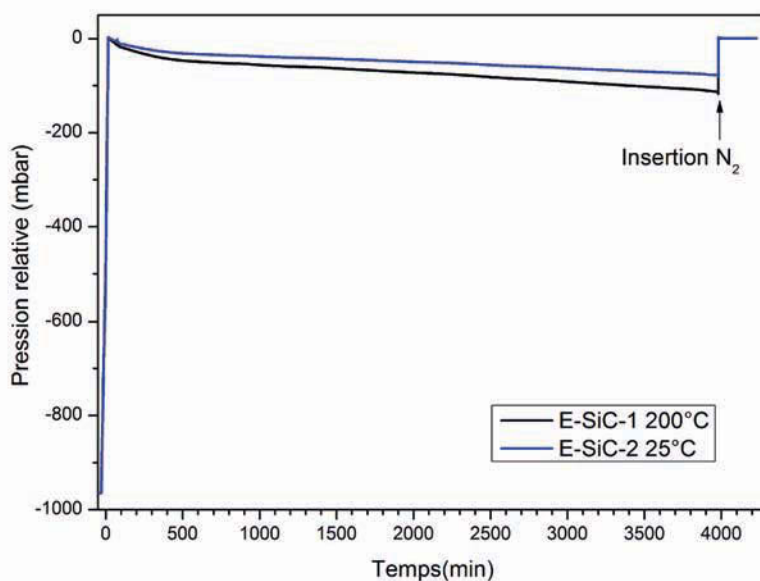


Figure 89 : Evolution de la pression intraréacteur pendant la fluoration de SiC à 1atm de  $F_2$  et pour deux températures de réaction de 25 et 150°C

La figure 89 montre l'évolution de la pression intra réacteur au cours du temps des expériences E-SiC-1 et E-SiC-2 pour une température de réaction constante de 150°C et 25°C respectivement. On peut tout d'abord noter que la variation de pression est lente : la pression a diminué de 118 mbars en 3970 minutes soit une variation de 1,78 mbar.h<sup>-1</sup> dans le cas de E-SiC-1 contre -79mbar pour E-SiC-2. La réaction dans le cas présent ne semble pas conditionnée par sa cinétique car aucune consommation de fluor n'est enregistré durant l'injection (qui est arrêtée à t=0 min) et on note une variation de pression continue et quasi linéaire passée 500 minutes. Les analyses par DRX quantitative sur ces échantillons montrent que le matériau obtenu est composé de 5% de carbone et 95% pour E-SiC-1 et 100% de carbure de silicium pour E-SiC-2. Corrélé au fait que les échantillons ont été fortement convertis (respectivement 90% et 74% de conversion du SiC initial pour E-SiC-1 et E-SiC-2), une forte dégradation du carbone formé durant la réaction en fluorocarbones se produit pendant la fluoration de SiC et ce, même pour une température de synthèse de 25°C. On peut ajouter en outre que la variation de pression globale dans les deux cas est cohérente avec les taux de conversion enregistrés et la quasi complète dégradation du carbone ainsi formé.

Afin de confirmer cette hypothèse, il a été choisi de suivre grâce au nouveau pilote de fluoration, les gaz générés par la réaction par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Une cellule étanche d'analyse composée de fenêtres en CaF<sub>2</sub> est utilisée dans ce cas et est montée en série du réacteur ; un jeu d'électrovannes permet le balayage de la cellule par un gaz neutre pendant la fluoration. Le spectromètre utilisé est un Shimadzu IRAffinity et les paramètres d'analyse sont une résolution de 1cm<sup>-1</sup> et une acquisition de 16 scans toutes les minutes dans la gamme 950-3000 cm<sup>-1</sup>. Avant et pendant l'analyse, le compartiment d'analyse du spectromètre est balayé par un courant d'azote afin d'éliminer le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau.

Pour ce faire, nous avons procédé à une fluoration de SiC en conditions dynamique en appliquant un débit constant de 10 ml.min<sup>-1</sup> de fluor accompagné de 90 ml.min<sup>-1</sup> d'azote à température constante de 25°C.

Les résultats obtenus sont présentés en figure 90 :

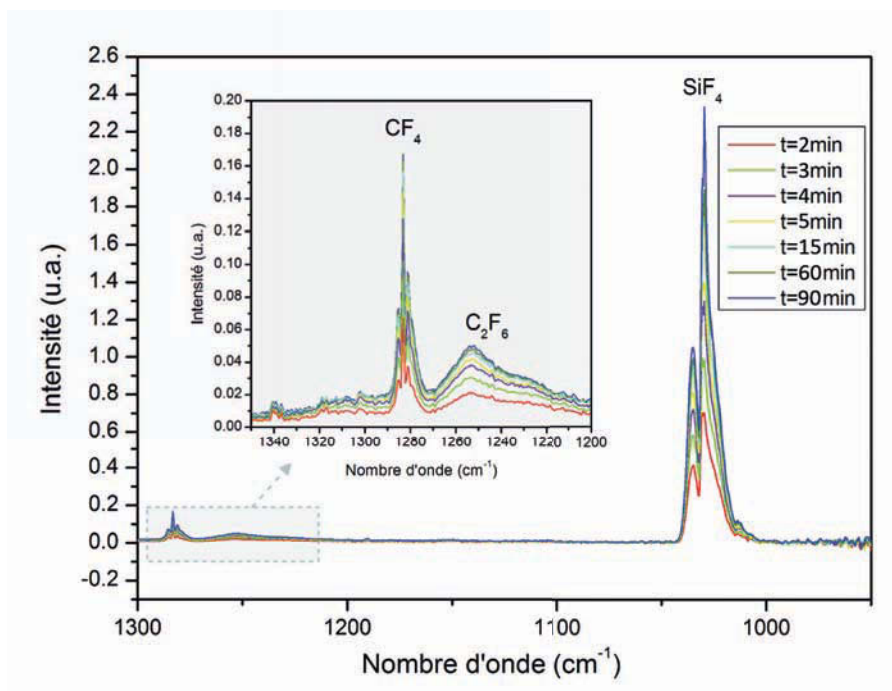


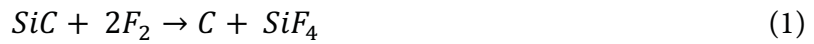
Figure 90 : Evolution dans le temps des spectres FTIR des gaz générés par la fluoration de SiC à 25°C

Tout d'abord, plusieurs bandes caractéristiques des espèces gazeuses sont détectées et correspondent à celles attendues :

- La bande intense à  $1028\text{ cm}^{-1}$  est relative au mode d'élongation symétrique  $F_2$  des liaisons Si-F dans  $\text{SiF}_4$  qui appartient au groupe d'espace  $T_d$ .
- La bande à  $1253\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode d'élongation asymétrique  $E_u$  des groupements  $\text{CF}_3$  dans  $\text{C}_2\text{F}_6$  qui appartient au groupe d'espace  $D_{3d}$
- La bande à  $1282\text{ cm}^{-1}$  est relative au mode d'élongation symétrique  $F_2$  dans la molécule tétraédrique  $\text{CF}_4$

Il est à noter qu'aucune bande d'absorption n'est détectée après  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

Le premier constat est que les bandes d'absorption liées aux fluorocarbones volatiles sont détectées dès les premières minutes en même temps que  $\text{SiF}_4$  qui est un bon indicateur de la réalité de la conversion du carbure de silicium en carbone : le carbone aussitôt formé est dégradé en  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  et probablement aussi en  $\text{C}_3\text{F}_8$  (comme avait pu le constater Kuriakose lors de la fluoration de HfC [75]). Ensuite, on constate une quasi invariance du signal enregistré, qui est vraisemblablement corrélé à l'installation d'un régime linéaire de conversion-dégradation du carbone suivant les deux réactions simultanées :



Dans ces conditions, il apparait comme difficile de pouvoir stabiliser le carbone par fluoration de SiC : en effet, des tentatives infructueuses en modulant la dilution du fluor gazeux ou en ajoutant du silicium au carbure de silicium initial pour limiter la surstoéchiométrie fluor-carbure conduisent inévitablement à la dégradation du carbone formé. On peut cependant penser à une différenciation des vitesses de réaction de ces 3 réactions en jouant sur la température de synthèse puisque un peu de carbone a pu être identifié à 150°C. On peut ainsi penser que la variation de la pression relative en fluor imposé pourrait déplacer un équilibre au détriment des autres.

### 3. Réactivité du carbure de titane TiC sous fluor gazeux

Les précédentes études sur la fluoration du carbure de titane au chapitre 2 ont montré la possibilité de formation de carbone par fluoration. On a pu proposer que la réaction mettait en jeu des mécanismes complémentaires lors de cette réaction à savoir la transformation du fluorure formé pendant la conversion de TiC en carbone en un autre fluorure de plus haut degré d'oxydation et la dégradation partielle du carbone en fluorocarbones volatiles.

Les premiers essais réalisés sur ce carbure en fluoration statique ont été réalisés avant la réalisation du nouveau pilote de fluoration dans un réacteur de volume très inférieur (140 ml contre 970 ml pour le nouveau dispositif) pour un rapport molaire TiC/F<sub>2</sub> de 1/2 et à 200°C. Sur ce dispositif de fluoration, les injections de fluor sont beaucoup plus rapides et le remplissage d'une atmosphère de fluor est réalisé en moins de 1 minute, ne permettant pas de mettre en évidence les consommations de fluor à basse pression.



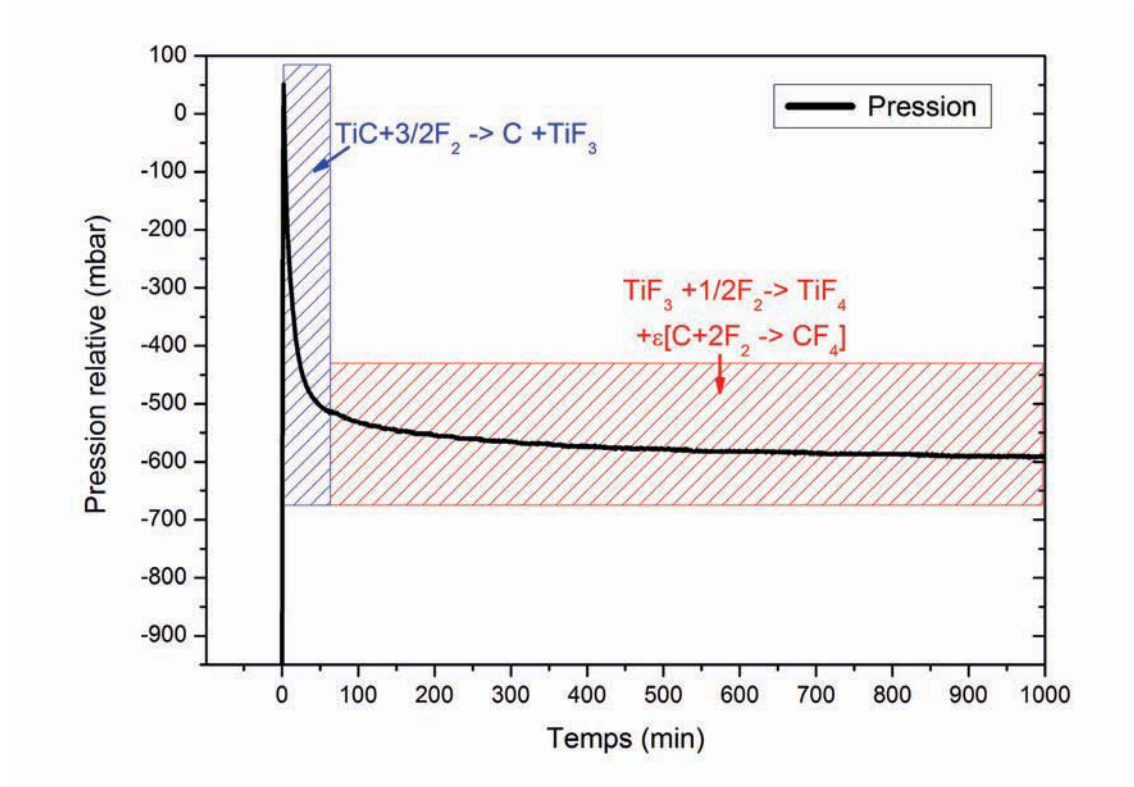


Figure 91 : Variation de la pression en fonction du temps lors de la fluoration de TiC de granulométrie micrométrique à 200°C

Comme la figure 91 le montre, et comme on a pu le voir précédemment, on note une forte consommation du fluor dès les premières minutes puis fait suite un net changement de la variation de la pression dans le temps. On a pu vérifier grâce au logiciel de simulation de cinétiques GEPASI, que la réaction de ce carbure sous fluor mettait en évidence les différents mécanismes précités qui pourraient se catégoriser en deux étapes :

- La première zone (bleue) de variation de la pression (notée étape 1) peut être modélisée par une cinétique rapide de réaction assimilable à la réaction de conversion du carbure de titane en carbone et trifluorure de titane.
- La zone rouge (notée étape 2), à la cinétique beaucoup plus lente, peut être simulée par la cinétique de transformation du  $\text{TiF}_3$  solide en  $\text{TiF}_4$  solide ainsi que par une partielle dégradation du carbone néoformé en tétrafluorure de titane solide.

Avec le nouveau dispositif de fluoration, il a été choisi par la suite d'étudier séparément ces deux étapes en arrêtant la réaction par neutralisation rapide à l'azote en fin de première étape puis en remettant sous atmosphère de fluor pour discriminer la deuxième étape. Tous les manipulations hors réacteur ont été réalisées comme précédemment en atmosphère



contrôlée.

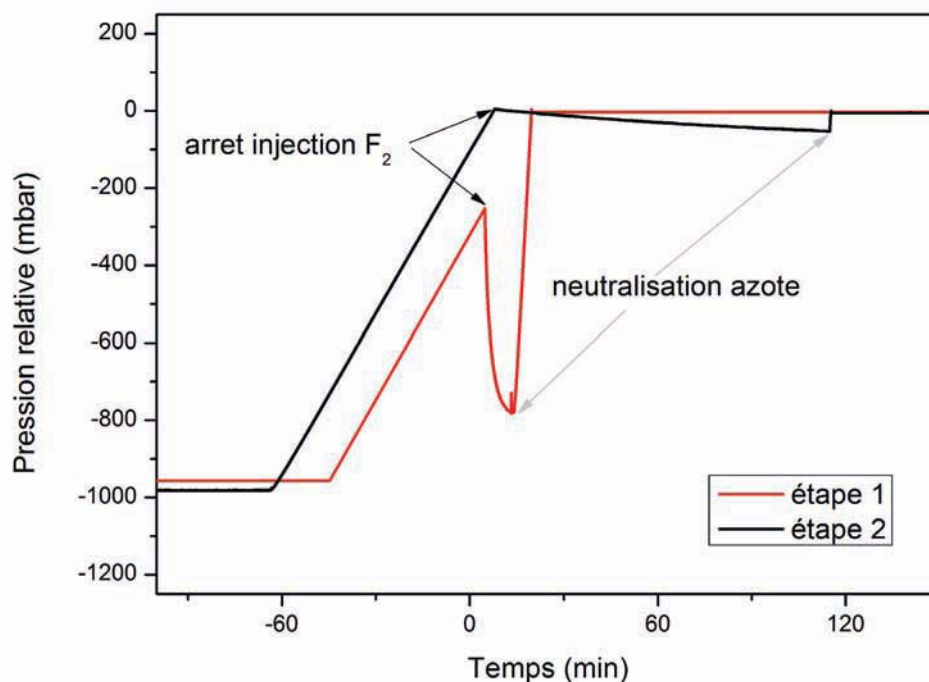


Figure 92 : Séparation des 2 étapes de la réaction de TiC sous fluor gazeux en conditions statiques à 150°C

Comme on peut le voir, le traitement de refluoration du matériau ne conduit pas à réinitialiser l'étape 1 induisant une cinétique de variation de la pression lente pour l'étape 2. L'analyse des matériaux obtenus après chaque étape par diffraction des rayons X quantitative conduit aux résultats suivants (le matériau obtenu à l'étape 1 est ensuite repris pour l'étape 2):

Etape	%m TiC	%mTiF <sub>3</sub>	%mC	Taux de conversion de TiC (en %)	% suspecté de TiF <sub>3</sub> transformé en TiF <sub>4</sub>	% suspecté de C dégradé
1	45	33	22	68	41	42
2	52	24	24	15	52	17

Tableau 24: comparaison de la composition du matériau lors des deux étapes de la fluoration statique de TiC

Au regard de ces résultats, il convient de nuancer la séparation franche entre les deux étapes : la majeure partie de la conversion de TiC en carbone intervient lors de la première étape mais est aussi accompagné d'une partie de la transformation de TiF<sub>3</sub> en TiF<sub>4</sub> et de la

dégradation du carbone. Néanmoins, la deuxième étape ne favorise que peu la conversion du carbure résiduel en carbone tout en permettant de continuer à transformer une partie du  $TiF_3$  en  $TiF_4$ .

### 3.1. Effet de la granulométrie sur la fluoration statique de TiC

Comme on a pu le voir précédemment, la granulométrie du carbure de titane précurseur affecte la cinétique de conversion lors de la fluoration à  $150^\circ C$  comme on a pu le voir à la figure 88. Ceci peut être dû à la facilité de diffusion du fluor et à la plus grande surface accessible de carbure lorsque la taille de particule est faible permettant une conversion plus massive du carbure en poudre.

Si on compare pour différentes températures, la fluoration de poudres nanométriques de TiC, on remarque dans les deux cas que la consommation commence dès l'injection du fluor traduisant une haute réactivité.

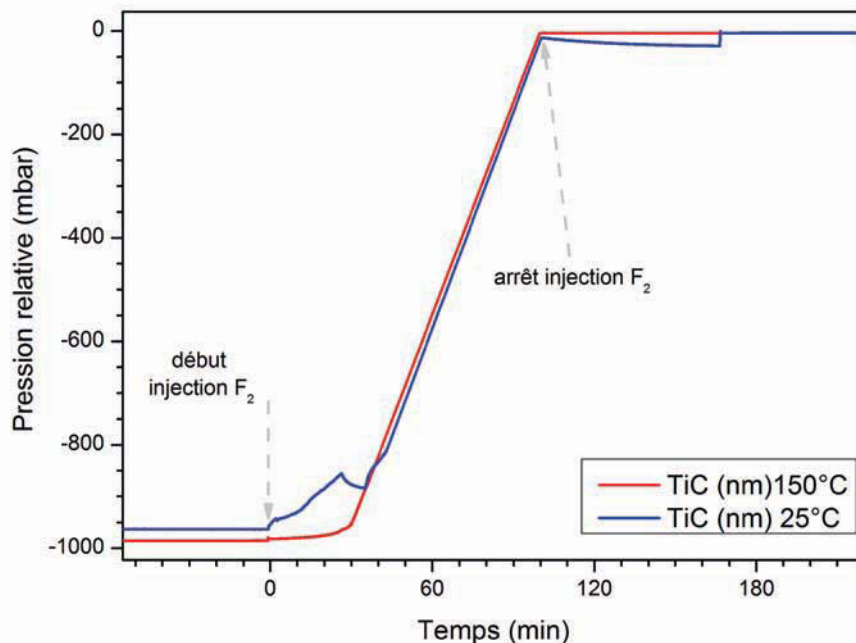


Figure 93 : influence de la température sur la variation de la pression lors de la conversion de poudre nanométrique de TiC sous fluor gazeux

On peut noter que dès l'ambiante la conversion est effective mais relativement erratique avec un profil de variation de la pression marqué par plusieurs inflexions. Lors de cette fluoration à l'ambiante, une augmentation de la température de plusieurs degrés a pu être

enregistrée à la paroi extérieure du réacteur. Il semble donc que la forte exothermicité de la réaction catalyse la réaction et explique une consommation accrue du fluor pour la conversion.

### 3.2. Détermination de la température minimale de réaction de particules de TiC micrométriques sous 1 atm de fluor gazeux

Au regard des résultats précédents, il est apparu intéressant de déterminer la température minimale de réaction dans le cas d'utilisation du carbure de titane sous forme de poudre de taille de grains micrométrique, étant donné que l'on a pu voir que, dans le cas de poudre de taille de grains 20-50 nm, la réaction débute dès 25°C.

Pour ce faire, le fluor gazeux a été introduit à température ambiante dans le réacteur en conditions statiques, puis la température est linéairement augmentée jusqu'à l'amorce soudaine de la réaction comme on a pu l'observer pour l'expérience E-TiC-1 par exemple mettant elle aussi en jeu des grains de carbure micrométriques.

Plusieurs essais ont été nécessaires pour initier la réaction à une pression d'équilibre de 1atm en fluor, afin de se rapprocher de la pression rencontrée en conditions dynamiques (en flux continu) de fluoration.

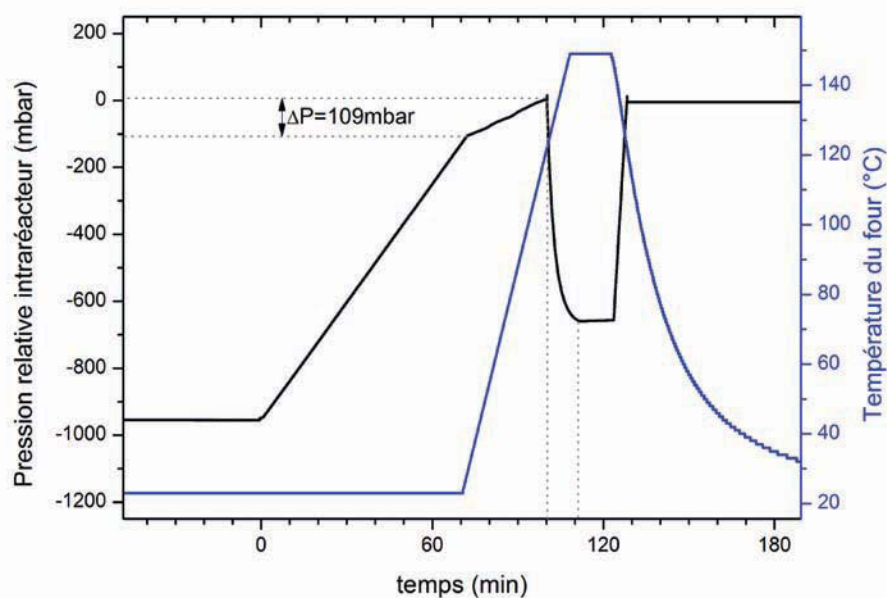


Figure 94 : Détermination de la température minimale de réaction à 1atm entre le fluor gazeux et le carbure de titane en poudre de taille de particules micrométriques

Comme on le constate sur la figure 94, après une augmentation linéaire de la pression intra-réacteur due à l'introduction de fluor à débit constant de 10 ml.min<sup>-1</sup> de -950 mbar jusqu'à -100mbar, on observe ensuite une augmentation quasi linéaire de la pression avec l'augmentation de la température (on peut noter que l'augmentation de la température intra-réacteur est plus lente que celle réellement appliquée au four, à cause de la diffusion thermique limitée du réacteur en nickel). Puis on constate une consommation rapide du fluor qui marque le début de réaction.

En faisant l'approximation que le fluor gazeux se comporte comme un gaz parfait et étant donné que l'on se trouve à volume constant, on aboutit à la relation :

$$T_2 = \frac{P_2 \cdot T_1}{P_1} \quad (6)$$

Avec :

$P_1$  = Pression initiale en fluor

$P_2$  = Pression d'équilibre à l'initiation de la réaction

$T_1$  = Température avant chauffage

$T_2$  = Température de début de réaction

On a ainsi pu déterminer que la température moyenne d'initiation de la réaction est de 63°C à 1atm de fluor gazeux pur. On peut appliquer une légère correction à cette valeur étant donné que 10% du volume isolé n'est pas chauffé (tubulures de raccordement) : on aboutit ainsi à une valeur de 57°C comme température minimale de réaction de TiC sous forme de poudre micrométrique à 1atm de fluor gazeux.

Ces résultats montrent que la granulométrie du carbure de titane a un impact direct sur sa réactivité avec le fluor gazeux. Lorsque la taille de grains est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, la réaction a lieu dès l'ambiante et à basses pressions en fluor ; en outre on a pu observer que la réaction est fortement exothermique ce qui favorise d'autant la réactivité du fluor avec les grains de carbure voisins. Dans le cas de grains de TiC micrométriques, la réaction est plus difficile à amorcer, mais l'effet de propagation de la réaction semble là aussi se produire avec une conversion de plus de 50% de TiC en seulement quelques dizaines de minutes.

## 4. Réactivité du carbure de niobium NbC sous fluor gazeux

La démarche pour étudier la réactivité de NbC avec le fluor gazeux en conditions statiques a consisté à réaliser différentes expériences en augmentant graduellement la température de réaction. La simulation thermodynamique du système chimique NbC-F<sub>2</sub> conduit à la formation de carbone et du fluorure NbF<sub>5</sub> (voir annexe). La masse initiale de carbure de niobium introduite est de 500 mg soit  $4,77 \cdot 10^{-3}$  mol.

### 4.1. Fluoration statique de NbC à température ambiante

Les premières expériences ont été réalisées à température ambiante (25°C) pour deux pressions partielles en fluor : 900 mbar pour l'expérience noté E-NbC-2 et 300 mbar pour l'expérience E-NbC-3.

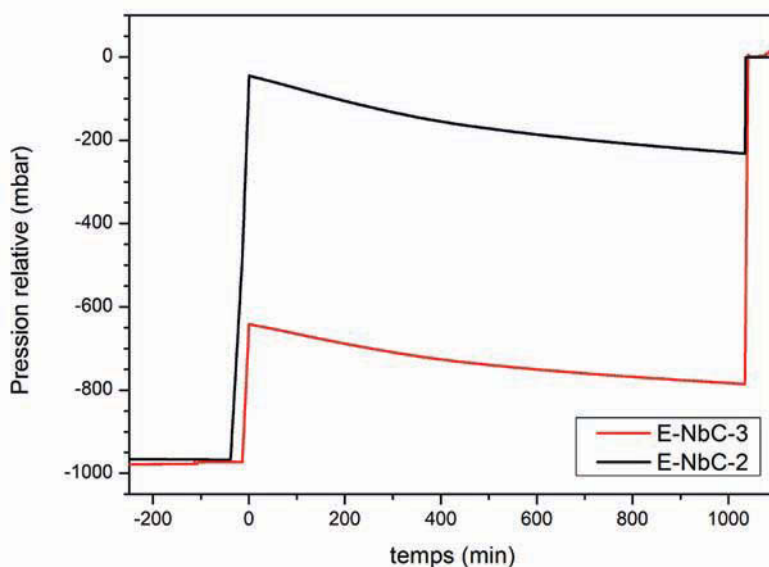


Figure 95 : Evolution de la pression en fonction du temps pendant la fluoration statique de NbC à 25°C pour une pression partielle en fluor initiale de 300mbar et 900mbar

Comme on peut le constater, la variation de pression « symbolisant » la consommation de fluor est très lente avec une diminution de la pression intra-réacteur de 185 mbar en 1000 min pour E-NbC-2 et 150 mbar pour E-NbC-3. On peut noter que la cinétique de consommation du fluor est quasi identique dans les deux cas, semblant traduire une indépendance de la réactivité avec la pression partielle en fluor.

En faisant l'hypothèse que la variation de pression de 150mbar pour l'expérience E-NbC-3 est uniquement engendrée par la consommation de  $F_2$  pour former  $NbF_5$ , on peut déterminer que  $5,96.10^{-3}$  mol de  $F_2$  ont été consommées et ont contribuées à former  $2,38.10^{-3}$  mol de  $NbF_5$  (le volume molaire de  $F_2$  à  $25^\circ C$  étant de  $0,041 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Or la prise de masse enregistrée pour ces échantillons est de 31%, ce qui correspondrait à la création de  $1,63.10^{-3}$  mol de  $NbF_5$  : ce différentiel ne peut être expliqué que par la création de fluorocarbones volatiles et ainsi on constate qu'au même titre que dans les cas de TiC ou SiC, le carbone est formé mais aussi partiellement dégradé pendant la fluoration de NbC et ce, dès l'ambiante.

#### 4.2. Fluoruration statique de NbC à $100^\circ C$

A cette température de synthèse, le fluorure de niobium formé est liquide durant la réaction. Comme on peut le remarquer sur la figure 96, le profil de consommation du fluor est très différent de celui observé à  $25^\circ C$  : une consommation soudaine du fluor est observée durant l'injection à une pression de -800 mbar relatif pour l'expérience E-NbC-4. L'expérience E-NbC-5 a aussi été réalisée à  $100^\circ C$  mais en introduisant au préalable une pression partielle d'azote de 500mbar. On constate que l'initiation de la réaction (pour une même quantité de 500mg de carbure précurseur) se déroule au même différentiel de pression partielle en  $F_2$  soit 340mbar. On note quand même une cinétique moins rapide de conversion certainement due à la dilution du fluor.

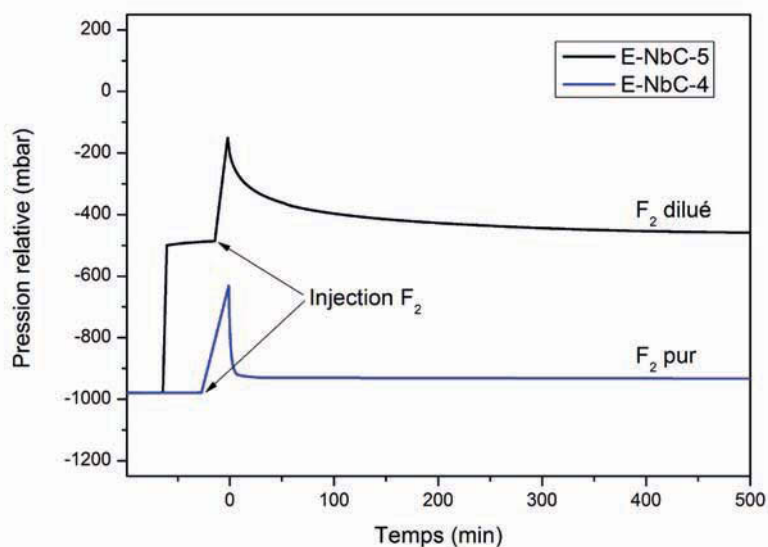


Figure 96 : Profil de variation de la pression par fluoruration statique de NbC à  $100^\circ C$  à pression partielle en fluor initiale équivalente et en atmosphère diluée ou non

Comme on a déjà pu le remarquer pour TiC dans le cas d'une granulométrie micrométrique, l'initiation de la réaction de NbC avec le fluor présente un effet de seuil symbolisé ici par une pression minimale de réaction. Mais le seul paramètre outre la température qui semble conditionner l'initiation de la réaction semble la pression partielle en fluor qu'il soit dilué ou non.

## 5. Perspectives de la réactivité des carbures avec le fluor

Comme on a pu le voir d'un point de vue qualitatif à travers ce chapitre, la réactivité du fluor avec un carbure sous forme de poudre est plus complexe et plus difficile à appréhender que l'équation de la réaction ne puisse le laisser penser.

Tout d'abord, on a pu noter des différences importantes de cinétiques de réaction liées à la nature du carbure précurseur : dans le cas de SiC qui est un carbure covalent, il a été mis en évidence une conversion lente de ce carbure en carbone sous fluor gazeux dans la gamme de température 25-150°C. Les effets prépondérants dans la transformation du carbure de silicium sont essentiellement thermodynamiques, car d'une part, étant donné que le carbone est dégradé au même régime que sa formation, il n'y a pas de limitation de la diffusion du fluor vers le grain de SiC et d'autre part, même dans des conditions de large excès de la stœchiométrie fluor-carbure, la vitesse de conversion reste limitée. On peut opposer ce constat pour SiC aux carbures interstitiels étudiés que sont TiC et NbC : il a pu être mis en évidence pour ces deux carbures des phénomènes cinétiques rapides avec des conversions du carbure en carbone jusqu'à 100 fois plus rapide à 150°C.

Une première explication de cette différence de réactivité pourrait être partiellement liée à la structure cristallographique du carbure précurseur. Le carbure de silicium  $\beta$  présente une structure cubique compacte analogue au diamant et les carbures de titane et de niobium sont cristallisés dans une structure cubique faces centrés, mais néanmoins à cause du rayon atomique de ces deux métaux de transitions, il existe des espaces interatomiques dans ces carbures plus importants que dans SiC pouvant permettre une meilleure diffusion du fluor et donc une réactivité moins limitée à la périphérie des grains.

Néanmoins l'hypothèse la plus probable pour expliquer cette différence de réactivité est liée à la nature de la liaison entre le carbone et l'hétéroatome engagé dans le carbure : dans la famille des carbures interstitiels, la liaison métal-carbone est moyennement polarisée, avec une différence d'électronégativité de 1,01 et 0,95 pour TiC et NbC respectivement. Cette

liaison iono-covalente peut expliquer la plus grande facilité qu'a un oxydant puissant tel que le fluor à rompre cette liaison pour former le fluorure correspondant comparativement au carbure de silicium qui lui met en jeu une liaison covalente ( $\chi_{C-Si}=0,65$ ). Ceci pourrait expliquer dans le cas de ce dernier carbure, la difficulté à initier la réaction ainsi que la cinétique de consommation lente, la liaison covalente Si-C étant plus difficile à déstabiliser que les liaisons Ti-C ou Nb-C.

En outre, il serait par exemple intéressant à ce stade de réaliser des mesures calorimétriques pour évaluer l'exothermicité de ces réactions car dans le cas de TiC, il est fort probable que l'énergie libérée lors de la formation du fluorure et du carbone contribue à initier de proche en proche la réaction sur les atomes de titane voisins et donc à propager la réaction à l'intégralité du réactif. La compréhension de ces phénomènes permettrait alors de moduler la vitesse de conversion en carbone en limitant sa dégradation par des modulations des débits d'injection du fluor par exemple une fois la réaction initiée comme dans le cas de TiC sous forme de particules nanométriques.

Il apparaît aussi comme clair que la formation d'un fluorure solide est importante pour la stabilisation du carbone sous fluor gazeux : on a pu constater dans le cas de TiC que la formation de  $TiF_3$  jouait un rôle de protection pour le carbone vis-à-vis du fluor en excès. De plus le fait que deux fluorures de titane puissent être formés joue un rôle de médiateur vis-à-vis du fluor : la transformation de  $TiF_3$  en  $TiF_4$  permet de contrebalancer la surstoéchiométrie inévitable en fluor. Dans le cas de SiC, l'existence d'un seul fluorure formé ne permet de jouer ce rôle et peut expliquer que des quantités plus faibles de carbone dans le matériau final ont été obtenues. Le cas de NbC est sûrement intermédiaire. Bien qu'un seul fluorure soit formé, sa réactivité est à rapprocher de celle de TiC : le fluorure sous forme liquide pourrait aussi permettre la stabilisation du carbone, ce qui pourrait faire l'objet d'investigations supplémentaires.

Un autre fait important à noter est qu'il est difficile de fluorer partiellement le carbone en carbone fluoré solide type  $CF_x$  : il est apparu que soit le carbone est stabilisé et non fluoré comme dans le cas de TiC ou alors qu'il est complètement dégradé en fluorocarbones volatiles dans le cas de SiC. Des investigations plus poussées pourraient être menées dans ce sens en s'intéressant à la chimie de surface de ces carbones, et pourraient être corrélées à certains résultats récents qui ont montré que les carbones poreux étaient difficilement fluorables en carbones fluorés solides.



Ces quelques investigations sur la réactivité des carbures avec le fluor ne suffisent pas bien évidemment pour expliquer les différences observées : il pourrait par exemple être intéressant d'étudier des carbures ioniques type  $\text{CaC}_2$  pour réellement comprendre l'impact de la nature et de la famille de carbure sur la réactivité. Si l'hypothèse que la nature de la liaison hétéroatome carbone joue un rôle dans la réactivité, les cinétiques de conversion de  $\text{CaC}_2$  devrait être très rapide. Celui-ci présente en outre l'avantage de former sous fluor gazeux un fluorure solide  $\text{CaF}_2$  qui pourrait aussi jouer le rôle de protection du carbone formé comme dans le cas de  $\text{TiC}$ .

## Conclusion

Les carbones dérivés de carbure (CDC) sont une nouvelle famille de carbones poreux obtenus principalement par chloration d'un carbure et ont vu le jour une dizaine d'années auparavant. Ils se singularisent des autres carbones poreux par leur porosité contrôlée et modulable qui peut présenter une monodispersion marquée de taille de pores dans la gamme des ultramicropores. Ainsi, ils peuvent être la solution technique au stockage sélectif de molécules de faibles tailles à fort enjeu économique ou sociétale comme le méthane, le dihydrogène ou l'ozone.... mais aussi comme matériaux pour le stockage de l'énergie. Bien qu'ils aient été identifiés dès le début du XX<sup>ème</sup> siècle, leurs études se sont révélées être la source de nombreuses recherches depuis ces dix dernières années sous l'impulsion du Pr Y. Gogotsi (Université de Drexel, Philadelphie) et à titre d'exemple, lors de la dernière édition du 4<sup>ème</sup> symposium international sur les carbones pour le stockage et la conversion de l'énergie ainsi que la protection de l'environnement, environ un quart des exposés traitait des CDC. De plus, aux USA et en Estonie, deux sociétés ont vu le jour (Y-Carbon et Skeleton Technologies) pour la fabrication de ces nouveaux carbones.

Pour la première fois, la fluoration a été utilisée pour leur synthèse et les mécanismes de fluoration ont différé selon les paramètres sondés à savoir la nature du carbure (covalent, interstitiel), sa cristallinité, sa mise en forme, sa granulométrie et l'état physique du ou des fluorures formés. L'apport principal de la fluoration par rapport aux autres méthodes d'élaboration de CDC réside dans l'abaissement de leur température de synthèse qui est à présent proche de la température ambiante alors que par la voie chlore, des températures minimales de 500°C étaient requises et pouvaient limiter le développement industriel de cette nouvelle famille de carbones. Un autre point fort de la fluoration est l'obtention de fluorures de haute pureté valorisables dans l'industrie de l'électronique ou de l'énergie par exemple.

Pour replacer l'utilité de la synthèse des CDC, une revue bibliographique des carbones et des carbones poreux étaient nécessaires. Le chapitre 1 permet de présenter rapidement les différentes formes allotropiques du carbone pour se focaliser ensuite sur une texture particulière : les carbones poreux. Leurs différentes méthodes d'obtention sont décrites et corrélées aux propriétés des carbones qui en sont issus. Les méthodes de détermination de la porosité sont elles aussi détaillées. Le cas des CDC est ensuite présenté comme une des dernières innovations en matière de carbones poreux et les travaux récents sont exposés pour

mettre en évidence les vertus mais aussi les limites de ces matrices telles que leur température de synthèse et la nécessité d'un post-traitement sous dihydrogène. La fluoration, autre méthode d'halogénéation possible, est alors proposée comme alternative à la chloration et les différentes méthodes de fluoration sont décrites tout comme les conditions à maîtriser pour ne pas transformer le carbone formé en carbone fluoré solide.

Trois carbones précurseurs ont alors été choisis pour mener à bien cette thèse : deux carbures interstitiels (TiC et NbC) se différenciant par l'état physique du fluorure formé durant le traitement de fluoration, et un carbure covalent (SiC). Ces carbures ont été choisis en raison du nombre important d'études dont ils ont fait l'objet par chloration et des propriétés des carbones qu'ils engendrent à la fois différentes et parmi les plus intéressantes de la famille des CDC. Dans le chapitre 2, le carbure de titane pulvérulent et hautement cristallisé a fait l'objet d'une attention particulière. Différentes conditions de fluoration dynamique, i.e. sous flux d'une atmosphère pure de fluor moléculaire, (débit, stœchiométrie  $F_2$ /carbure, durée et température de fluoration), ont été testées et des taux d'avancement de réaction allant jusqu'à 97% ont été obtenus. A très basse température de synthèse, la fluoration du carbure de titane génère un carbone en mélange avec un solide : le trifluorure de titane. Les compositions chimiques des mélanges obtenus ont été déduites des diffractogrammes X et la présence de carbone confirmée par spectroscopie Raman. Cependant, dès lors que le taux d'avancement dépasse 80%, deux réactions secondaires prennent de plus en plus d'ampleur: la fluoration du carbone et la transformation de  $TiF_3$  en  $TiF_4$ . La transformation de  $TiF_3$  en  $TiF_4$  est cinétiquement favorisée par rapport à la fluoration du carbone et ces deux réactions sont liées l'une à l'autre puisqu'il semble qu'une couche de  $TiF_3$ , décrite par microscopies MEB et MET, agisse comme une protection à la fluoration du carbone néoformé. La disparition du  $TiF_3$  laisse place à la fluoration du carbone. Tout comme la chloration, sans post-traitement à la fluoration, des mélanges de carbone et de  $TiF_3$  en proportions variables ont donc été obtenues. La porosité du carbone formé, évaluée par isothermes d'adsorption à l'azote à 77K, est monodisperse et centrée à 6Å ce qui en fait de potentiels candidats comme matériaux d'électrode de supercondensateurs. En fonction de l'électrolyte aqueux utilisé, acide ou basique, un comportement différent a été observé. Une enveloppe capacitive pure a été obtenue en milieu hydroxyde de potassium alors qu'en milieu acide sulfurique, un comportement pseudo-capacitif a été révélé. Rapporté à la quantité de matière active carbonée, la capacité est quasiment constante à une valeur de  $130 \text{ F.g}^{-1}$ , valeur classique des CDC préparés par voie chlore. Pour diminuer la quantité de  $TiF_3$  présente dans le matériau,

plusieurs solutions ont été envisagées mais à ce jour seul un post-traitement de chloration semble efficace, grâce à une installation de chloration mise au point pour la synthèse de CDC par voie chlore à des fins de comparaison. La fluoration est donc apparue comme une solution potentiellement envisageable comme alternative à la chloration.

Dans le chapitre 3, le carbure précurseur à la fluoration est le carbure de silicium. Le fluorure conjointement formé avec le carbone est du tétrafluorure de silicium gazeux qui ne protège pas le carbone. Toute surstœchiométrie conduit donc inévitablement à la dégradation du carbone sous forme de carbones fluorés gazeux. Pour améliorer le contrôle de la quantité de fluor en interaction avec le carbure, une nouvelle installation de fluoration a été entièrement conçue et mise au point durant cette thèse, installation pilotée intégralement sous Labview et permettant un meilleur contrôle des paramètres expérimentaux. Le couplage de la spectroscopie infrarouge à cette installation a permis de mettre en évidence la simultanéité de formation de carbone à travers la formation de  $\text{SiF}_4$  et de sa dégradation sous forme de  $\text{CF}_4$  principalement. Pour pallier cette difficulté, une alternative a été trouvée en changeant de mise en forme et de cristallinité à travers l'utilisation de couches minces de carbure de silicium amorphe déposé par pulvérisation cathodique magnétron. Pour éviter toute surstœchiométrie, une méthode de fluoration par décomposition d'un agent fluorant a été utilisée. L'utilisation de  $\text{XeF}_2$  comme source de fluor atomique et/ou moléculaire permet une fluoration statique à basse température avec un meilleur contrôle de la stœchiométrie fluor/carbure. Des couches minces de SiC partiellement ou totalement converties ont été obtenues par cette méthode sans formation de carbones fluorés comme montré par spectroscopie IR. Le carbone formé a été quantifié par spectroscopie RBS et sondé par spectroscopie Raman. En complément, la microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence une nanotexture particulière conférant une rugosité atypique à ces matériaux carbonés. Cette typologie a été mise à profit pour des mesures de mouillabilité. En fonction des conditions de fluoration appliquée et de la rugosité initiale de la couche mince de carbure de silicium, des angles de contact modulables de 23 à environ 100° ont été obtenus. Cette même gamme d'angle de contact peut aussi être obtenue par fluoration directe de couches minces mais dans ce cas, la mouillabilité est modulée par la chimie de surface faite de carbones fluorés. En effet, aucune texturation de surface n'a pu être observée et la formation de liaisons chimiques C-F a pu être identifiée par spectroscopie IR. Les propriétés tribologiques des couches minces traitées par ces deux méthodes de fluoration ont été évaluées à l'aide d'un tribomètre sphère-plan. Un plus faible coefficient de frottement a été obtenu

pour les couches de carbure de silicium traitées par  $\text{XeF}_2$  faisant de ce carbone un bon lubrifiant solide. Ces couches carbonées constituent une alternative au coating carboné généralement déposé sur les pièces en carbure de silicium pour palier le fort coefficient de frottement de ce carbure sur les premiers cycles de frottement.

Le chapitre 4 est dédiée à une étude comparative des mécanismes de fluoration de 3 carbures par fluoration statique via l'exploitation des courbes de données pression-temps à présent exploitable grâce à la nouvelle installation mise en place durant cette thèse. Il a ainsi pu être mis en évidence des différences importantes de cinétiques de réaction suivant la nature du carbure précurseur : alors que le carbure covalent SiC présente une conversion lente en carbone qui s'accompagne de la dégradation quasi simultanée de ce dernier en fluorocarbones volatiles, les carbures interstitiels TiC et NbC montrent une réactivité accrue avec des cinétiques de réaction plus rapides sous atmosphère de fluor. Néanmoins des différences sont apparues entre ces deux derniers carbures : une pression partielle minimale en fluor est nécessaire pour initier la réaction de conversion du carbure de niobium qui ne semble pas requise dans le cas du carbure de titane.

De nombreuses années et l'effort conjugué de plusieurs équipes de recherches ont été nécessaires pour comprendre et souligner les propriétés des CDC obtenus par chloration bien que le procédé était déjà connu. Il en sera de même pour la fluoration de carbure. Ce premier travail de thèse a permis pour la première fois la synthèse de carbone par fluoration de carbure et ouvre un vaste champ d'investigations dans ce domaine. Il conviendra par exemple d'étendre l'étude à de nombreux autres carbures potentiellement intéressants comme ZrC,  $\text{B}_4\text{C}$  ou  $\text{CaC}_2$  pour pouvoir comprendre plus finement les paramètres qui conditionnent la formation du CDC par fluoration et qui influent sur ces propriétés. De même, des morphologies différentes du carbure sont à évaluer.

Les premiers résultats tribologiques très encourageants de ces carbones sont aussi à développer : l'utilisation de carbure précurseur sous forme de massif peut permettre l'obtention d'un lubrifiant solide intégré de manière continue à la pièce en carbure à lubrifier et ainsi éliminer tout problème d'adhésion qui dégrade souvent les performances et la durabilité de la lubrification dans le cas de lubrifiants solides classiques.

L'aspect électrochimique peut aussi être envisagé : si les performances en supercondensateurs ne viendront probablement jamais concurrencées les meilleurs carbones

poreux, l'utilisation en batteries au lithium des composites C/TiF<sub>3</sub> obtenus avec un fort taux de fluorure pourrait être intéressant compte tenu du mélange intime que permet le procédé.

Enfin, les fluorures de haute pureté générés durant le procédé de fluoration de carbure pourraient être un autre enjeu d'étude permettant de valoriser à la fois le produit principal, le carbone CDC, et le « sous-produit », le fluorure.



## Annexes

### 1. Isothermes d'adsorption de SiC-CDC obtenus par chloration de SiC 6H

Comme on peut le constater sur les figures suivantes, la chloration de SiC-6H à hautes températures (800°C) conduit à la formation de carbones microporeux exhibant des isothermes d'adsorption de type I.

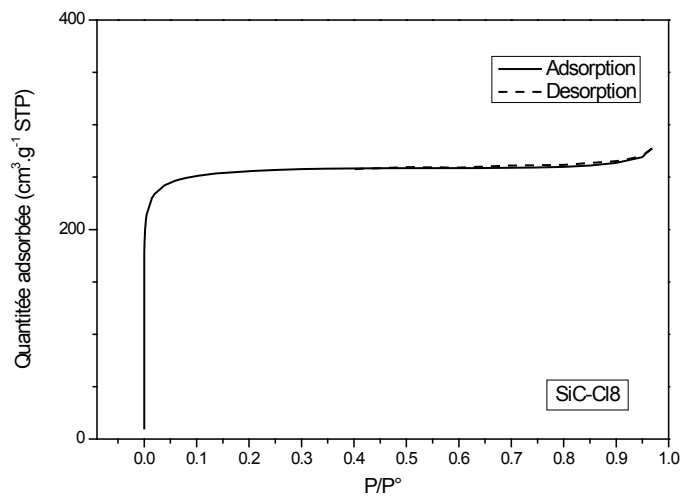


Figure 97 : Isotherme d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77K de l'échantillon SiC-Cl8

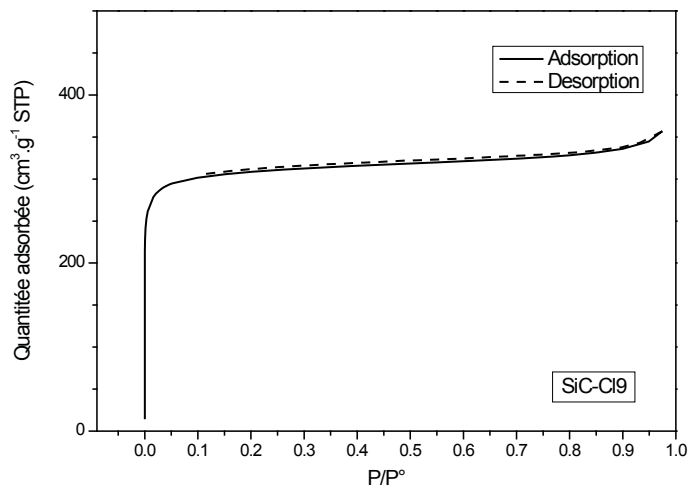


Figure 98 : Isotherme d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77K de l'échantillon SiC-Cl9



## 2. Nouveau pilote de fluoration



Figure 99 : Photographies du nouveau pilote de fluoration conçu dans le cadre de cette thèse

### 3. Composition des traces après tests tribologiques par EDX

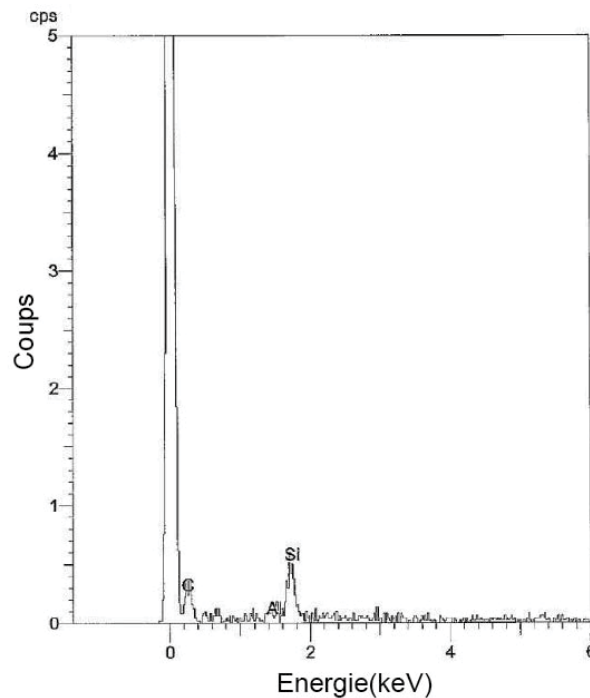


Figure 100 : Spectre EDX de la trace de SiC après frottement

Comme on peut le constater, la zone de hautes pressions lors du frottement est composée de carbure de silicium. L'adhésion de la couche de SiC initiale est suffisante pour ne pas se dégrader pendant le test tribologique dans la zone de haute pression qui contribue le plus au coefficient de frottement : néanmoins il a été observé des lacunes en SiC dans la zone de basses pressions.

### 4. Spectroscopie de Retrodiffusion Rutherford

Cette technique analytique est indépendante de l'environnement des atomes. Elle repose sur le principe de la collision élastique entre deux particules associant différentes grandeurs physiques suivantes :

- le facteur cinématique  $K$  qui décrit le transfert d'énergie d'un ion dont l'énergie passe de  $E_0$  à  $E_1'$  après collision avec un atome de l'échantillon.

$$K = \frac{E_{1'}}{E_0} = \frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \quad (6)$$

Avec :

$M_1$ =masse de l'ion incident

$M_2$ =masse des atomes de l'échantillon

- la section efficace  $\sigma_r$  qui donne la probabilité de rétrodiffusion.
- le pouvoir d'arrêt qui donne la perte d'énergie moyenne du projectile et de l'atome cible lorsqu'il traverse l'échantillon.
- l'énergie dissipée qui donne les fluctuations statistiques de la perte d'énergie.

La figure 101 permet de définir les principales grandeurs caractérisant l'interaction de la particule incidente, de masse  $M_1$  et de numéro atomique  $Z_1$ , avec la particule cible, de masse  $M_2$  et de numéro atomique  $Z_2$ .

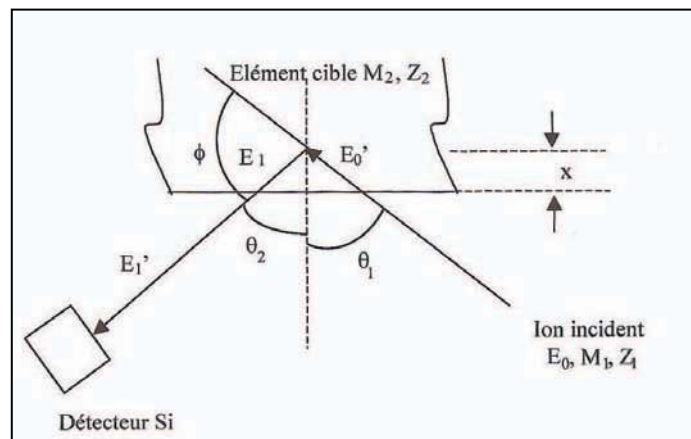


Figure 101 : Interaction faisceau incident-matériau et représentations des énergies associées

On considère un faisceau incident de particules alpha d'énergie cinétiques  $E_0$  dont la direction fait l'angle  $\theta_1$  par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. L'énergie  $E_0$  doit être inférieure à une certaine limite pour que les réactions nucléaires et les résonances n'apparaissent pas, c'est-à-dire que les collisions de la particule incidente avec les atomes de la cible soient seulement de type élastique. La particule interagissant avec la particule cible située à la distance  $x$  de la surface a pour énergie  $E'_0 < E_0$  avant le choc. Après le choc, elle est diffusée sous un angle  $\Phi$  ( $\Phi = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$ ) avec l'énergie cinétique  $E_1 < E'_0$  et  $E_1 = K \cdot E'_0$ . Cette particule alpha rétrodiffusée ressort de l'échantillon avec l'énergie cinétique  $E'_1 < E_1$  et est détectée sous un angle  $\theta_2$ . Sa perte d'énergie dans l'échantillon dépend de la profondeur  $x$  et du facteur de perte d'énergie  $S$  défini par  $\Delta E = [S]x$ .

## 5. Simulation thermodynamique de la fluoration du carbure de niobium

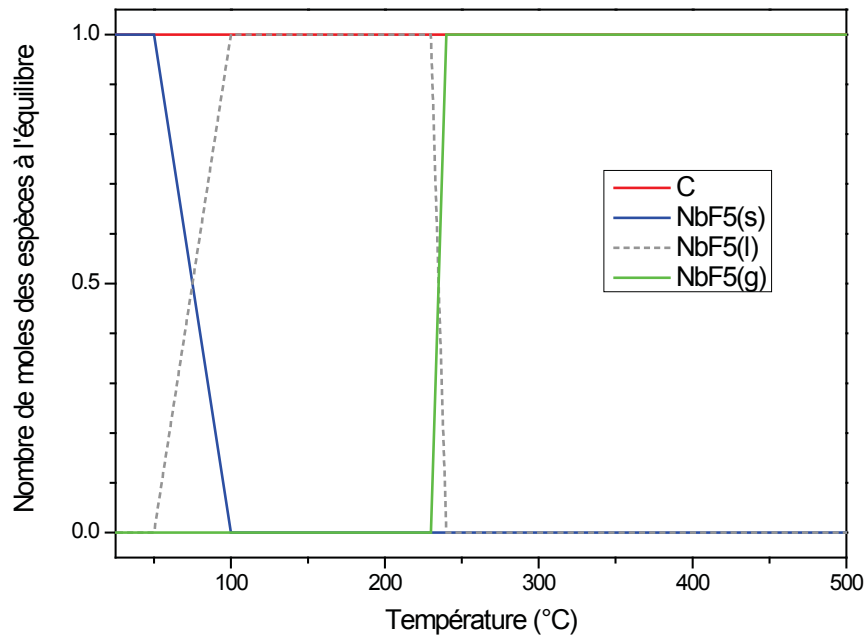


Figure 102 : Simulation thermodynamique du système 1NbC-2,5F<sub>2</sub>

On peut remarquer d'après cette simulation via le logiciel FACTSAGE que le fluorure préférentiellement formé est NbF<sub>5</sub> qui présente différents états physiques selon la température considérée.



## Références

- [1] Marchand A, Delhaes P, eds. Les carbones: Masson et Armand Collin 1996.
- [2] Belin T, Epron F; Characterization methods of carbon nanotubes: A review, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2005, **119** (2), 105-18.
- [3] Inagaki M, Kaneko K, Nishizawa T; Nanocarbons - recent research in japan, *Carbon*, 2004, **42** (8-9), 1401-17.
- [4] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE; C-60 - buckminsterfullerene, *Nature*, 1985, **318** (6042), 162-3.
- [5] Diefendorf RJ; The deposition of pyrolytic graphite, *J Chim Phys Phys-Chim Biol*, 1960, **57** (10), 815-21.
- [6] Kaae JL, Stevens DW, Bokros JC; Dimensional changes induced in poorly crystalline isotropic carbons by radiation, *Carbon*, 1972, **10** (3), 348-&.
- [7] Endo M, Koyama T, Hishiyama Y; Structural improvement of carbon-fibers prepared from benzene, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1976, **15** (11), 2073-6.
- [8] Iijima S, Ichihashi T; Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 1993, **363** (6430), 603-5.
- [9] Tamon H, Ishizaka H, Mikami M, Okazaki M; Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *Carbon*, 1997, **35** (6), 791-6.
- [10] Gogotsi YG, Jeon I-D, McNallan MJ; Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases, *J Mater Chem*, 1997, **7** (9), 1841-8.
- [11] Donnet JB, Papirer E, Wang W; The observation of active carbons by scanning-tunneling-microscopy, *Carbon*, 1994, **32** (1), 183-4.
- [12] Oshida K, Kogiso K, Matsubayashi K, Takeuchi K, Kobayashi S, Endo M, Dresselhaus MS, Dresselhaus G; Analysis of pore structure of activated carbon-fibers using high-resolution transmission electron-microscopy and image-processing, *J Mater Res*, 1995, **10** (10), 2507-17.
- [13] Tanaïke O, Yoshizawa N, Hatori H, Yamada Y, Shiraishi S, Oya A; Mesoporous carbon from poly(tetrafluoroethylene) defluorinated by sodium metal, *Carbon*, 2002, **40** (3), 457-9.
- [14] Tanaïke O, Hatori H, Yamada Y, Shiraishi S, Oya A; Preparation and pore control of highly mesoporous carbon from defluorinated PTFE, *Carbon*, 2003, **41** (9), 1759-64.
- [15] Shiraishi S, Aoyama Y, Kurihara H, Oya A, Yamada Y; Double layer capacitance of porous carbons derived from defluorination of PTFE, *Mol Cryst Liq Cryst*, 2002, **388**, 543-9.
- [16] Kyotani T, Sonobe N, Tomita A; Formation of highly orientated graphite from polyacrylonitrile by using a two-dimensional space between montmorillonite lamellae, *Nature*, 1988, **331** (6154), 331-3.
- [17] Che G, Lakshmi BB, Martin CR, Fisher ER, Ruoff RS; Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method, *Chem Mater*, 1998, **10** (1), 260-7.
- [18] Lebeau B, Parmentier J, Soulard M, Fowler C, Zana R, Vix-Guterl C, Patarin J; Organized mesoporous solids: Mechanism of formation and use as host materials to prepare carbon and oxide replicas, *C R Chim*, 2005, **8** (3-4), 597-607.

- [19] Kawashima D, Aihara T, Kobayashi Y, Kyotani T, Tomita A; Preparation of mesoporous carbon from organic polymer/silica nanocomposite, *Chem Mater*, 2000, **12** (11), 3397-401.
- [20] Bandosz TJ, Jagiello J, Putyera K, Schwarz JA; Pore structure of carbon-mineral nanocomposites and derived carbons obtained by template carbonization, *Chem Mater*, 1996, **8** (8), 2023-9.
- [21] Kyotani T, Nagai T, Inoue S, Tomita A; Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels, *Chem Mater*, 1997, **9** (2), 609-15.
- [22] Béguin F, Frackowiak E. Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems: CRC Press; 2009.
- [23] Toyoda M, Nishi Y, Iwashio N, Inagaki M; Sorption and recovery of heavy oils using exfoliated graphite - part iv: Discussion of high oil sorption of exfoliated graphite, *Desalination*, 2003, **151** (2), 139-44.
- [24] Gerrit G. Soft matter between soft solids. Sorption-induced pore deformation and fluid phase behaviour. Berlin, PhD thesis, 2011.
- [25] Neimark AV, Lin Y, Ravikovitch PI, Thommes M; Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons, *Carbon*, 2009, **47** (7), 1617-28.
- [26] Gogotsi Y. Nanomaterials handbook: CRC/Taylor & Francis; 2006.
- [27] Vanbommel AJ, Crombeen JE, Vantooren A; Leed and auger-electron observations of SiC (0001) surface, *Surf Sci*, 1975, **48** (2), 463-72.
- [28] Gogotsi YG, Yoshimura M; Formation of carbon-films on carbides under hydrothermal conditions, *Nature*, 1994, **367** (6464), 628-30.
- [29] Jacobson NS, Gogotsi YG, Yoshimura M; Thermodynamic and experimental-study of carbon formation on carbides under hydrothermal conditions, *J Mater Chem*, 1995, **5** (4), 595-601.
- [30] Basavalingu B, Madhusudan P, Dayananda AS, Lal K, Byrappa K, Yoshimura M; Formation of filamentous carbon through dissociation of chromium carbide under hydrothermal conditions, *J Mater Sci*, 2008, **43** (7), 2153-7.
- [31] Foster LM, Long G, Stumpf HC; Production of graphite single crystals by the thermal decomposition of aluminum carbide, *Am Mineral*, 1958, **43** (3-4), 285-96.
- [32] Voronin NI, Kuznetsova VL, Bresker RI, eds. Silicon carbide. I. N. Frantsevich ed. New York 1970.
- [33] Badami DV; Graphitization of alpha-silicon carbide, *Nature*, 1962, **193** (4815), 569-&.
- [34] Hutchins O, inventor. USA. US Patent 1271713, 1918.
- [35] Boehm HP, Warnecke HH; Structural parameters and molecular-sieve properties of carbons prepared from metal carbides, *Carbon*, 1975, **13** (6), 548-.
- [36] Hoffman EN, Yushin G, Barsoum MW, Gogotsi Y; Synthesis of carbide-derived carbon by chlorination of  $Ti_2AlC$ , *Chem Mater*, 2005, **17** (9), 2317-22.
- [37] Hoffman EN, Yushin G, El-Raghy T, Gogotsi Y, Barsoum MW; Micro and mesoporosity of carbon derived from ternary and binary metal carbides, *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **112** (1-3), 526-32.
- [38] Avilabrande D, Katcho N, Uronesgarrote E, Gomezherrero A, Landacanas A, Oterodiaz L; Nano-structured carbon obtained by chlorination of NbC, *Carbon*, 2006, **44** (4), 753-61.
- [39] Cambaz ZG, Yushin GN, Gogotsi Y, Vyshnyakova KL, Pereseltseva LN; Formation of carbide-derived carbon on beta-silicon carbide whiskers, *J Am Ceram Soc*, 2006, **89** (2), 509-14.



- [40] Chen X, Cantrell DR, Kohlhaas K, Stankovich S, Ibers JA, Jaroniec M, Gao H, Li X, Ruoff RS; Carbide-derived nanoporous carbon and novel core-shell nanowires, *Chem Mater*, 2006, **18** (3), 753-8.
- [41] Dai C, Wang X, Wang Y, Li N, Wei J; Synthesis of nanostructured carbon by chlorination of calcium carbide at moderate temperatures and its performance evaluation, *Mater Chem Phys*, 2008, **112** (2), 461-5.
- [42] Dimovski S, Nikitin A, Ye H, Gogotsi Y; Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures, *J Mater Chem*, 2004, **14** (2), 238.
- [43] Gómez-Herrero A, Urones-Garrote E, Ávila-Brandé D, Katcho NA, Lomba E, Landa-Cánovas AR, Otero-Díaz LC; Carbon nanostructures produced by chlorination of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  and  $\text{Cr}(\text{ACAC})_3$ , 2008, 173-4.
- [44] Kormann M; Processing of carbide-derived carbon (cdc) using biomorphic porous titanium carbide ceramics, *J Eur Ceram Soc*, 2008, **28** (6), 1297-303.
- [45] Leis J, Perkson A, Arulepp M, Käärrik M, Svensson G; Carbon nanostructures produced by chlorinating aluminium carbide, *Carbon*, 2001, **39** (13), 2043-8.
- [46] Dash RK, Yushin G, Gogotsi Y; Synthesis, structure and porosity analysis of microporous and mesoporous carbon derived from zirconium carbide, *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, **86** (1-3), 50-7.
- [47] Chmiola J. Pore-size ion-size correlations for carbon supercapacitors. Thèse, Drexel, 2009.
- [48] Orekhov VP, Seryakov GV, Zelikman AN, Starobina TM, Kahzanova TI, Petrova KV, Sverchikov PM; *Zh Prikl Khim*, 1969, **42**, 230.
- [49] Chen L, Behlau G, Gogotsi Y, McNallan MJ. Carbide derived carbon (cdc) coatings for tyranno zmi SiC fibers. In: Kriven WM, Lin HT, eds. 27th international cocoa beach conference on advanced ceramics and composites: A 2003, p. 57-62.
- [50] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL; Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, *Science*, 2006, **313** (5794), 1760-3.
- [51] Palmer JC, Llobet A, Yeon SH, Fischer JE, Shi Y, Gogotsi Y, Gubbins KE; Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics, *Carbon*, 2010, **48** (4), 1116-23.
- [52] Kormann M, Gerhard H, Popovska N; Comparative study of carbide-derived carbons obtained from biomorphic TiC and TiC structures, *Carbon*, 2009, **47** (1), 242-50.
- [53] Palmer JC, Jain SJ, Gubbins KE, Cohaut N, Fischer JE, Dash RK, Gogotsi Y. Hybrid reverse monte carlo simulations of microporous carbons. In: Kaskel S, Llewellyn P, RodriguezReinoso F, Seaton NA, eds. Characterisation of porous solids viii. Cambridge: Royal Soc Chemistry 2009, p. 56-63.
- [54] Welz S, McNallan M, Gogotsi Y; Carbon structures in silicon carbide derived carbon, *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, **179** (1-3), 11-22.
- [55] Babkin OE, Ivakhnyuk GK, Lukin YN, Fedorov NF; Esca study of the structure of carbon liberated from carbides, *Journal of Applied Chemistry of the Ussr*, 1984, **57** (8), 1587-9.
- [56] Yushin G, Hoffman E, Nikitin A, Ye H, Barsoum M, Gogotsi Y; Synthesis of nanoporous carbide-derived carbon by chlorination of titanium silicon carbide, *Carbon*, 2005, **43** (10), 2075-82.



- [57] Leis J, Perkson A, Arulepp M, Nigu P, Svensson G; Catalytic effects of metals of the iron subgroup on the chlorination of titanium carbide to form nanostructural carbon, *Carbon*, 2002, **40** (9), 1559-64.
- [58] Portet C, Kazachkin D, Osswald S, Gogotsi Y, Borguet E; Impact of synthesis conditions on surface chemistry and structure of carbide-derived carbons, *Thermochim Acta*, 2010, **497** (1-2), 137-42.
- [59] Johansson E, Hjorvarsson B, Ekstrom T, Jacob M; Hydrogen in carbon nanostructures, *J Alloys Compd*, 2002, **330**, 670-5.
- [60] Yachamaneni S, Yushin G, Yeon S-H, Gogotsi Y, Howell C, Sandeman S, Phillips G, Mikhailovsky S; Mesoporous carbide-derived carbon for cytokine removal from blood plasma, *Biomaterials*, 2010, **31** (18), 4789-94.
- [61] Yushin G, Hoffman EN, Barsoum MW, Gogotsi Y, Howell CA, Sandeman SR, Phillips GJ, Lloyd AW, Mikhailovsky SV; Mesoporous carbide-derived carbon with porosity tuned for efficient adsorption of cytokines, *Biomaterials*, 2006, **27** (34), 5755-62.
- [62] Fernández JA, Arulepp M, Leis J, Stoeckli F, Centeno TA; EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes, *Electrochim Acta*, 2008, **53** (24), 7111-6.
- [63] Chmiola J, Yushin G, Dash R, Gogotsi Y; Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance, *J Power Sources*, 2006, **158** (1), 765-72.
- [64] Portet C, Angeles Lillo-Rodenas M, Linares-Solano A, Gogotsi Y; Capacitance of KOH activated carbide-derived carbons, *Phys Chem Chem Phys*, 2009, **11** (25), 4943-5.
- [65] Heon M, Lofland S, Applegate J, Nolte R, Cortes E, Hettinger JD, Taberna PL, Simon P, Huang PH, Brunet M, Gogotsi Y; Continuous carbide-derived carbon films with high volumetric capacitance, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4** (1), 135-8.
- [66] Tressaud A, Durand E, Labrugère C, Kharitonov AP, Kharitonova LN; Modification of surface properties of carbon-based and polymeric materials through fluorination routes: From fundamental research to industrial applications, *J Fluorine Chem*, 2007, **128** (4), 378-91.
- [67] Yeon S-H, Knoke I, Gogotsi Y, Fischer JE; Enhanced volumetric hydrogen and methane storage capacity of monolithic carbide-derived carbon, *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, **131** (1-3), 423-8.
- [68] Gordeev SK, Vartanova AV; Variations of porosity during preparation of carbide materials and production of compact carbon adsorbents from these compounds, *Russ J Appl Chem*, 1994, **67** (7), 955-9.
- [69] Yushin G, Dash R, Jagiello J, Fischer JE, Gogotsi Y; Carbide-derived carbons: Effect of pore size on hydrogen uptake and heat of adsorption, *Adv Funct Mater*, 2006, **16** (17), 2288-93.
- [70] A. Erdemir, A. Kovalchenko, C. White, R. Zhu, A. Lee, M. J. McNallan, B. Carroll, Y. Gogotsi; Synthesis and tribology of carbide-derived carbon films, *Int J Appl Ceram Technol*, 2006, **3** (3), 236-44.
- [71] Erdemir A, Kovalchenko A, McNallan M, Welz S, Lee A, Gogotsi Y, Carroll B; Effects of high-temperature hydrogenation treatment on sliding friction and wear behavior of carbide-derived carbon films, *Surf Coat Technol*, 2004, **188-189**, 588-93.
- [72] McNallan M, Ersoy D, Zhu R, Lee A, White C, Welz S, Gogotsi Y, Erdemir A, Kovalchenko A; Nano-structured carbide-derived carbon films and their tribology, *Tsinghua Science & Technology*, 2005, **10** (6), 699-703.
- [73] Schumb WC, Aronson JR; The fluorination of carbides, *J Am Chem Soc*, 1959, **81** (4), 806-7.

- [74] Kuriakose AK, Margrave JL; Kinetics of the reactions of elemental fluorine with zirconium carbide and zirconium diboride at high temperatures, *J Phys Chem*, 1964, **68** (2), 290-5.
- [75] Kuriakose AK, Margrave JL; Kinetics of reaction of elemental fluorine. ii. The fluorination of hafnium carbide and hafnium boride, *J Phys Chem*, 1964, **68** (8), 2343-5.
- [76] Ruff O, Bretschneider O; The reaction products of the different forms of carbon with fluorine, ii (carbon-monofluoride), *Z Anorg Allg Chem*, 1934, **217** (1), 1-18.
- [77] Ruff O, Bretschneider O; The composition and the formation heat of carbon-fluoride mixtures formed from norit and SiC (as well as information on the formation heat of CF<sub>4</sub> and SiC), *Z Anorg Allg Chem*, 1934, **217** (1), 19-21.
- [78] Rudorff W; Salzartige verbindungen des graphits mit flusssaure, *Zeitschrift Fur Anorganische Chemie*, 1947, **254** (5-6), 319-28.
- [79] Rudorff W, Rudorff G; \*tetrakohlenstoffmonofluorid, eine neue graphit-fluor-verbindung, *Chemische Berichte-Recueil*, 1947, **80** (5), 417-23.
- [80] Rudorff W, Rudorff G; Zur konstitution des kohlenstoff-monofluorids, *Zeitschrift Fur Anorganische Chemie*, 1947, **253** (5-6), 281-96.
- [81] Kuriakose .Ak, Margrave JL; Kinetics of reactions of elemental fluorine .4. Fluorination of graphite, *J Phys Chem*, 1965, **69** (8), 2772.
- [82] Watanabe N, Nakajima T, Touhara H, eds. Graphite fluorides. Amsterdam: Elsevier 1988.
- [83] Hamwi A, Guérin K, Dubois M. Fluorine-intercalated graphite for lithium batteries. In: Tsuyoshi N, Henri G, eds. Fluorinated materials for energy conversion. Amsterdam: Elsevier Science 2005, p. 369-95.
- [84] Chilingarov NS, Rau JV, Sidorov LN, Bencze L, Popovic A, Sukhoverkhov VF; Atomic fluorine in thermal reactions involving solid TbF<sub>4</sub>, *J Fluorine Chem*, 2000, **104** (2), 291-5.
- [85] Boltalina OV; Fluorination of fullerenes and their derivatives, *J Fluorine Chem*, 2000, **101** (2), 273-8.
- [86] Guerin K. La fluoration du carbone au service du stockage électrochimique de l'énergie. Université Blaise Pascal, HDR, 2008.
- [87] Goryunkov AA, Markov VY, Boltalina OV, Zemva B, Abdul-Sada AK, Taylor R; Reaction of silver(i) and (ii) fluorides with C-60: Thermodynamic control over fluorination level, *J Fluorine Chem*, 2001, **112** (2), 191-6.
- [88] Hamwi A; Fluorine reactivity with graphite and fullerenes. Fluoride derivatives and some practical electrochemical applications, *J Phys Chem Solids*, 1996, **57** (6-8), 677-88.
- [89] Mouras S, Hamwi A, Djurado D, Cousseins JC; Synthesis of 1st stage graphite-intercalation compounds with fluorides, *Revue De Chimie Minerale*, 1987, **24** (5), 572-82.
- [90] Hamwi A, Daoud M, Cousseins JC; Graphite fluorides prepared at room temperature 1. Synthesis and characterization, *Synth Met*, 1988, **26** (1), 89-98.
- [91] Chingas GC, Milliken J, Resing HA, Tsang T; Graphite AsF<sub>5</sub> intercalation kinetics and diffusion by NMR imaging, *Synth Met*, 1985, **12** (1-2), 131-6.
- [92] Nakamura K, Yashima M; Crystal structure of NaCl-type transition metal monocarbides MC (M = V, Ti, Nb, Ta, Hf, Zr), a neutron powder diffraction study, *Materials Science and Engineering: B*, 2008, **148** (1-3), 69-72.
- [93] Sowa H, Ahsbahs H; Pressure-induced octahedron strain in VF<sub>3</sub>-type compounds, *Acta Crystallographica Section B*, 1998, **54** (5), 578-84.
- [94] Straumenis ME, Ballas JI; *Z Anorg Chem*, 1955, **278**, 33.

- [95] Woods PH, Cockrell LD; *J Am Chem Soc*, 1958, **80**, 1534.
- [96] Ehrlich P, Pietzka G; *Z Anorg Chem*, 1954, **275**, 121.
- [97] Meshri DT. Fluorine compounds, inorganic, titanium: John Wiley & Sons, Inc.; 2000.
- [98] Şen BH, Büyükyılmaz T; The effect of 4% titanium tetrafluoride solution on root canal walls— a preliminary investigation, *Journal of endodontics*, 1998, **24** (4), 239-43.
- [99] Skartveit L, Selvig KA, Myklebust S, Tveit AB; Effect of TiF<sub>4</sub> solutions on bacterial growth in vitro and on tooth surfaces, *Acta Odontol Scand*, 1990, **48** (3), 169-74.
- [100] Haendler HM, Bartram SF, Becker RS, Bernard WJ, Bukata SW; The reaction of fluorine with titanium, zirconium and the oxides of titanium(iv), zirconium(iv) and vanadium(v), *J Am Chem Soc*, 1954, **76** (8), 2177-8.
- [101] Chernyshov BN, Didenko NA, Bukvetskii BV, Gerasimenko AV, Kavun VY; Synthesis and structure of new peroxofluorotitanates, *Zh Neorg Khim*, 1989, **34** (9), 2179-86.
- [102] Vorres KS, Dutton FB; The fluorides of titanium - x-ray powder data and some other observations, *J Am Chem Soc*, 1955, **77** (7), 2019-.
- [103] Dash R, Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Laudisio G, Singer J, Fischer J, Kucheyev S; Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications, *Carbon*, 2006, **44** (12), 2489-97.
- [104] Urbonaitė S, Halldahl L, Svensson G; Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons, *Carbon*, 2008, **46** (14), 1942-7.
- [105] Connolly JR. Introduction to quantitative x-ray diffraction methods. University of new mexico 2007.
- [106] Duer MJ. Introduction to solid-state nmr spectroscopy. Wiley-Blackwell 2004.
- [107] Panich AM, Vieth HM, Ummat PK, Datars WR; Solid state 19F NMR study of acceptor-doped fullerenes (MF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>C<sub>60</sub> (m=As, Sb), *Physica B: Condensed Matter*, 2003, **327** (1), 102-7.
- [108] Zhang W, Dubois M, Guerin K, Hamwi A, Giraudet J, Masin F; Solid-state NMR and EPR study of fluorinated carbon nanofibers, *J Solid State Chem*, 2008, **181** (8), 1915-24.
- [109] Sails SR, Gardiner DJ, Bowden M, Savage J, Rodway D; Monitoring the quality of diamond films using raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm, *Diamond Relat Mater*, 1996, **5** (6-8), 589-91.
- [110] McCulloch DG, Prawer S, Hoffman A; Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy-carbon, *Physical Review B*, 1994, **50** (9), 5905-17.
- [111] Tuinstra F, Koenig JL; Raman spectrum of graphite, *The Journal of Chemical Physics*, 1970, **53** (3), 1126-30.
- [112] Ferrari AC, Libassi A, Tanner BK, Stolojan V, Yuan J, Brown LM, Rodil SE, Kleinsorge B, Robertson J; Density, sp(3) fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy, *Physical Review B*, 2000, **62** (16), 11089-103.
- [113] Tai FC, Lee SC, Chen J, Wei C, Chang SH; Multipeak fitting analysis of raman spectra on DLCH film, *J Raman Spectrosc*, 2009, **40** (8), 1055-9.
- [114] Ferrari AC, Robertson J; Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*, 2000, **61**, 14095.
- [115] Ferrari A, Robertson J; Resonant raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon, *Physical Review B*, 2001, **64** (7), 075414.

- [116] Urbonaite S, Wachtmeister S, Mirguet C, Coronel E, Zou W, Csillag S, Svensson G; EELS studies of carbide derived carbons, *Carbon*, 2007, **45** (10), 2047-53.
- [117] Marsh H, Rodríguez-Reinoso F, eds. Activated carbon: Elsevier 2006.
- [118] Zhang W, Dubois M, Guerin K, Bonnet P, Kharbache H, Masin F, Kharitonov AP, Hamwi A; Effect of curvature on C-F bonding in fluorinated carbons: From fullerene and derivatives to graphite, *Phys Chem Chem Phys*, 2010, **12** (6), 1388-98.
- [119] Park BO, Lokhande CD, Park HS, Jung KD, Joo OS; Performance of supercapacitor with electrodeposited ruthenium oxide film electrodes - effect of film thickness, *J Power Sources*, 2004, **134** (1), 148-52.
- [120] Li HF, Wang RD, Cao R; Physical and electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide/ordered mesoporous carbon composites as supercapacitor, *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **111** (1-3), 32-8.
- [121] Reddy RN, Reddy RG; Porous structured vanadium oxide electrode material for electrochemical capacitors, *J Power Sources*, 2006, **156** (2), 700-4.
- [122] Mastragostino M, Arbizzani C, Soavi F; Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, *Solid State Ionics*, 2002, **148** (3-4), 493-8.
- [123] Helmholtz H; *Annalen der Physik und Chemie*, 1879, **243**, 337-82.
- [124] Endo M, Maeda T, Takeda T, Kim YJ, Koshiba K, Hara H, Dresselhaus MS; Capacitance and pore-size distribution in aqueous and nonaqueous electrolytes using various activated carbon electrodes, *J Electrochem Soc*, 2001, **148** (8), A910-A4.
- [125] Yang KL, Ying TY, Yiacoumi S, Tsouris C, Vittoratos ES; Electro sorption of ions from aqueous solutions by carbon aerogel: An electrical double-layer model, *Langmuir*, 2001, **17** (6), 1961-9.
- [126] Lin C, Ritter JA, Popov BN; Correlation of double-layer capacitance with the pore structure of sol-gel derived carbon xerogels, *J Electrochem Soc*, 1999, **146** (10), 3639-43.
- [127] Frackowiak E, Lota G, Machnikowski J, Vix-Guterl C, Beguin F; Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content, *Electrochim Acta*, 2006, **51** (11), 2209-14.
- [128] Wang DW, Li F, Liu M, Lu GQ, Cheng HM; 3d aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, **47** (2), 373-6.
- [129] Salitra G, Soffer A, Eliad L, Cohen Y, Aurbach D; Carbon electrodes for double-layer capacitors - i. Relations between ion and pore dimensions, *J Electrochem Soc*, 2000, **147** (7), 2486-93.
- [130] Gamby J, Taberna PL, Simon P, Fauvarque JF, Chesneau M; Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *J Power Sources*, 2001, **101** (1), 109-16.
- [131] Vix-Guterl C, Frackowiak E, Jurewicz K, Friebe M, Parmentier J, Beguin F; Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials, *Carbon*, 2005, **43** (6), 1293-302.
- [132] Largeot C. Développement de supercondensateurs carbone/carbone : Relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active. Thèse, Paul Sabatier, 2009.
- [133] Raymundo-Pinero E, Leroux F, Beguin F; A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer, *Adv Mater (Weinheim, Ger)*, 2006, **18** (14), 1877-+.

- [134] Raymundo-Pinero E, Cadek M, Beguin F; Tuning carbon materials for supercapacitors by direct pyrolysis of seaweeds, *Adv Funct Mater*, 2009, **19** (7), 1032-9.
- [135] Li H, Richter G, Maier J; Reversible formation and decomposition of lif clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries, *Adv Mater (Weinheim, Ger)*, 2003, **15** (9), 736-9.
- [136] Amatucci GG, Pereira N; Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices, *J Fluorine Chem*, 2007, **128** (4), 243-62.
- [137] Badway F, Cosandey F, Pereira N, Amatucci GG; Carbon metal fluoride nanocomposites - high-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries, *J Electrochem Soc*, 2003, **150** (10), A1318-A27.
- [138] McMullen JC; A review of patents on silicon carbide furnacing, *J Electrochem Soc*, 1957, **104** (7), 462-5.
- [139] Divakar R, Chia KY, Kunz SM, Lau SK. Silicon carbide. Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology: John Wiley & Sons, Inc. 2000.
- [140] Collins W. Silicon compounds, silicon halides. Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology: John Wiley & Sons, Inc. 2000.
- [141] Lee A, Zhu R, McNallan M; Kinetics of conversion of silicon carbide to carbide derived carbon, *J Phys: Condens Matter*, 2006, **18** (32), S1763-S70.
- [142] Leis J, Arulepp M, Kuura A, Latt M, Lust E; Electrical double-layer characteristics of novel carbide-derived carbon materials, *Carbon*, 2006, **44** (11), 2122-9.
- [143] R. B. Labview : Advanced programming techniques. CRC Press 2006.
- [144] Nouveau traité de chimie minérale: Masson et Cie 1960.
- [145] Guerin K, Pinheiro JP, Dubois M, Fawal Z, Masin F, Yazami R, Hamwi A; Synthesis and characterization of highly fluorinated graphite containing sp(2) and sp(3) carbon, *Chem Mater*, 2004, **16** (9), 1786-92.
- [146] S. Nakashima HH; Raman investigation of SiC polytypes, *physica status solidi (a)*, 1997, **162** (1), 39-64.
- [147] Gorman M, Solin SA; Direct evidence for homonuclear bonds in amorphous SiC, *Solid State Commun*, 1974, **15** (4), 761-5.
- [148] Nistor LC, Landuyt J, Ralchenko VG, Kononenko TV, Obratsova ED, Strelnitsky VE; Direct observation of laser-induced crystallization of a-C:H films, *Appl Phys A: Mater Sci Process*, 1994, **58** (2), 137-44.
- [149] Huong PV; Structural studies of diamond films and ultrahard materials by raman and micro-raman spectroscopies, *Diamond Relat Mater*, 1991, **1** (1), 33-41.
- [150] Holmberg K, Mathews A; Coatings tribology - a concept, critical aspects and future-directions, *Thin Solid Films*, 1994, **253** (1-2), 173-8.
- [151] Kato K, Umehara N, Adachi K; Friction, wear and N<sub>2</sub>-lubrication of carbon nitride coatings: A review, *Wear*, 2003, **254** (11), 1062-9.
- [152] Erdemir A, Donnet C; Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2006, **39** (18), R311-R27.
- [153] Weissmantel C, Bewilogua K, Breuer K, Dietrich D, Ebersbach U, Erler HJ, Rau B, Reisse G; Preparation and properties of hard i-C and i-BN coatings, *Thin Solid Films*, 1982, **96** (1), 31-44.



- [154] Bubenzer A, Dischler B, Brandt G, Koidl P; Rf-plasma deposited amorphous hydrogenated hard carbon thin-films - preparation, properties, and applications, *J Appl Phys*, 1983, **54** (8), 4590-5.
- [155] Fusaro RL; Mechanisms of graphite fluoride [(CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub>] lubrication, *Wear*, 1979, **53** (2), 303-15, 17-23.
- [156] Fusaro RL, Sliney HE; Graphite fluoride (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> - new solid lubricant, *Asle Transactions*, 1970, **13** (1), 56-&.
- [157] Thomas P, Himmel D, Mansot JL, Dubois M, Guerin K, Zhang W, Hamwi A; Tribological properties of fluorinated carbon nanofibres, *Tribol Lett*, 2009, **34** (1), 49-59.
- [158] Hamwi A, Dubois M, Guérin K, Yazami R, inventors; Utilisation de carbones sous fluorés en tant que lubrifiant solide, Brevet FR2931923, 2008.
- [159] Thomas P, Himmel D, Mansot JL, Zhang W, Dubois M, Guerin K, Hamwi A; Friction properties of fluorinated carbon nanodiscs and nanocones, *Tribol Lett*, 2011, **41** (2), 353-62.
- [160] Erdemir A, Eryilmaz OL, Fenske G; Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 2000, **18** (4), 1987-92.
- [161] Erdemir A; The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films, *Surf Coat Technol*, 2001, **146**, 292-7.
- [162] Carroll B, Gogotsi Y, Kovalchenko A, Erdemir A, McNallan MJ. Tribological characterization of carbide-derived carbon layers on silicon carbide for dry friction applications. In: Mandal HOL, ed. Euro ceramics viii, pts 1-3 2004, p. 465-8.
- [163] Johnson RE, Dettre RH; Contact angle hysteresis .3. Study of an idealized heterogeneous surface, *J Phys Chem*, 1964, **68** (7), 1744-&.
- [164] Cassie ABD, Baxter S; Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 1944, **40**, 0546-50.
- [165] Furstner R, Barthlott W, Neinhuis C, Walzel P; Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 2005, **21** (3), 956-61.
- [166] Pacifico J, Endo K, Morgan S, Mulvaney P; Superhydrophobic effects of self-assembled monolayers on micropatterned surfaces: 3-d arrays mimicking the lotus leaf, *Langmuir*, 2006, **22** (26), 11072-6.
- [167] Sun TL, Feng L, Gao XF, Jiang L; Bioinspired surfaces with special wettability, *Acc Chem Res*, 2005, **38** (8), 644-52.
- [168] Parker AR, Lawrence CR; Water capture by a desert beetle, *Nature*, 2001, **414** (6859), 33-4.
- [169] Gao XF, Jiang L; Water-repellent legs of water striders, *Nature*, 2004, **432** (7013), 36-.
- [170] Shirtcliffe NJ, Pyatt FB, Newton MI, McHale G; A lichen protected by a super-hydrophobic and breathable structure, *J Plant Physiol*, 2006, **163** (11), 1193-7.
- [171] Gu ZZ, Wei HM, Zhang RQ, Han GZ, Pan C, Zhang H, Tian XJ, Chen ZM; Artificial silver ragwort surface, *Appl Phys Lett*, 2005, **86** (20).
- [172] Zheng YM, Gao XF, Jiang L; Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings, *Soft Matter*, 2007, **3** (2), 178-82.
- [173] Lee W, Jin MK, Yoo WC, Lee JK; Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability, *Langmuir*, 2004, **20** (18), 7665-9.
- [174] Darmanin T, Guittard F; Fluorophobic effect for building up the surface morphology of electrodeposited substituted conductive polymers, *Langmuir*, 2009, **25** (10), 5463-6.

- [175] Darmanin T, de Givenchy ET, Amigoni S, Guittard F; Hydrocarbon versus fluorocarbon in the electrodeposition of superhydrophobic polymer films, *Langmuir*, 2010, **26** (22), 17596-602.
- [176] Amigoni S, de Givenchy ET, Dufay M, Guittard F; Covalent layer-by-layer assembled superhydrophobic organic-inorganic hybrid films, *Langmuir*, 2009, **25** (18), 11073-7.
- [177] de Givenchy EPT, Amigoni S, Martin C, Andrada G, Caillier L, Geribaldi S, Guittard F; Fabrication of superhydrophobic PDMS surfaces by combining acidic treatment and perfluorinated monolayers, *Langmuir*, 2009, **25** (11), 6448-53.
- [178] Oner D, McCarthy TJ; Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability, *Langmuir*, 2000, **16** (20), 7777-82.
- [179] Yeh KY, Chen LJ, Chang JY; Contact angle hysteresis on regular pillar-like hydrophobic surfaces, *Langmuir*, 2008, **24** (1), 245-51.
- [180] Martines E, Seunarine K, Morgan H, Gadegaard N, Wilkinson CDW, Riehle MO; Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns, *Nano Lett*, 2005, **5** (10), 2097-103.
- [181] Pozzato A, Dal Zilio S, Fois G, Vendramin D, Mistura G, Belotti M, Chen Y, Natali M; Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography, *Microelectron Eng*, 2006, **83** (4-9), 884-8.
- [182] Shiu JY, Kuo CW, Chen PL, Mou CY; Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by nanosphere lithography, *Chem Mater*, 2004, **16** (4), 561-4.
- [183] Zhao N, Shi F, Wang ZQ, Zhang X; Combining layer-by-layer assembly with electrodeposition of silver aggregates for fabricating superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 2005, **21** (10), 4713-6.
- [184] Sun MH, Luo CX, Xu LP, Ji H, Qi OY, Yu DP, Chen Y; Artificial lotus leaf by nanocasting, *Langmuir*, 2005, **21** (19), 8978-81.
- [185] Feng L, Li SH, Li YS, Li HJ, Zhang LJ, Zhai J, Song YL, Liu BQ, Jiang L, Zhu DB; Superhydrophobic surfaces: From natural to artificial, *Adv Mater (Weinheim, Ger)*, 2002, **14** (24), 1857-60.
- [186] Lim JM, Yi GR, Moon JH, Heo CJ, Yang SM; Superhydrophobic films of electrospun fibers with multiple-scale surface morphology, *Langmuir*, 2007, **23** (15), 7981-9.
- [187] Becker P, Glenk F, Kormann M, Popovska N, Etzold BJM; Chlorination of titanium carbide for the processing of nanoporous carbon: A kinetic study, *Chem Eng J (Lausanne)*, 2010, **159** (1-3), 236-41.

## Résumé

Des carbones dérivés de carbures à porosité monodisperse et nanocentrée autour de 0,6 nm ont été préparés par fluoration de carbures via l'arrachement sélectif de l'élément métallique et le maintien de l'empreinte carbonée initiale. Les carbures précurseurs ont été choisis parmi deux des classes de carbures à savoir interstitiels pour le carbure de titane et de niobium et covalents pour le carbure de silicium. La fluoration directe procédant sous flux d'une atmosphère de fluor pur apparait comme étant la seule méthode de fluoration apte à déstabiliser les poudres cristallisées. Appliquée au carbure de titane, des matériaux à teneur variable en carbone et en trifluorure de titane ont été obtenus et caractérisés structurellement par Diffraction des Rayons X quantitative, spectroscopies IR et Raman et leur texture sondée par Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission et isothermes d'adsorption à l'azote à 77K. Ils ont aussi été évalués comme matériau d'électrode de supercondensateurs. La fluoration du carbure de silicium pour la stabilisation d'une phase carbonée est plus difficile et seule l'abaissement de la cristallinité du carbure par l'utilisation d'une mise en forme de type couche mince combinée à une méthode de fluoration alternative par décomposition de l'agent fluorant  $\text{XeF}_2$  ont permis d'obtenir une couche mince de carbone nanostructurée valorisable comme lubrifiant solide et aux propriétés de mouillabilité modulables.

Mots clés : Carbones dérivés de Carbures, fluoration, agent fluorant, DRX quantitative, IR, Raman, MEB, isothermes d'adsorption à l'azote à 77K, supercondensateur, tribologie, mouillabilité

## Abstract

Carbide-derived Carbons (CDC) with monodisperse ultramicroporosity have been prepared by carbide fluorination thanks to selective etching of metallic element. The chosen carbides precursors were titanium and niobium carbides, and silicon carbides from interstitial and covalent carbide family, respectively. Direct fluorination proceeding by a pure flow of 1 atm. of molecular fluorine is the only fluorination way which leads to the transformation of the powdered and highly crystallized carbide into some carbons. Materials with different ratio of carbon and solid titanium trifluoride were successfully obtained by direct fluorination of titanium carbide, characterized by quantitative XRD, IR and Raman spectroscopies and Scanning and Transmission Electronic Microscopies and used in supercapacitors. The direct fluorination of silicon carbide in order to form carbon is more difficult because of the competition between carbon formation and its degradation into gaseous carbon fluorides. To success in our goal, thin film morphology was used as precursor. However, an accurate fluorination way is needed and decomposition of  $\text{XeF}_2$  fluorinating agent was chosen. Thin films with variable thickness of nanostructured carbon at the surface were obtained and used as solid lubricant with tunable wettability properties.

Keywords: Carbide-derived carbons, fluorination, fluorinating agent, quantitative XRD, IR, Raman, SEM, nitrogen adsorption isotherm at 77K, supercapacitor, tribology, wettability