

UNIVERSITE DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE

Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces (UMR CNRS - 7315)

Année : 2013

Thèse N° 59-2013

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux céramiques et Traitements de surface

présentée et soutenue par

JULIEN NGUYEN

le 11 décembre 2013

STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE D'HYDROGENE DANS LE CARBURE DE TITANE

Thèse dirigée par Pierre LEFORT
et co-encadrée par Nicolas GLANDUT et Cédric JAOUL

JURY :

Yves WOUTERS	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble	Président
Pierre MILLET	Professeur, Université Paris-Sud 11	Rapporteur
Philippe STEYER	Maître de Conférences HDR, INSA de Lyon	Rapporteur
Pierre LEFORT	Professeur, Université de Limoges	Examineur
Nicolas GLANDUT	Maître de Conférences, Université de Limoges	Examineur
Cédric JAOUL	Maître de Conférences, Université de Limoges	Examineur

« N'imitiez rien ni personne. Un lion qui copie un lion devient un singe. »

Victor Hugo

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS/Université de Limoges n°7315 grâce au support financier de la région Limousin. Je tiens à remercier son directeur, Monsieur Thierry CHARTIER de m'y avoir accueilli.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Pierre LEFORT, Professeur de l'université de Limoges, pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement. Sa disponibilité, ses conseils, ses réflexions m'ont été très utiles tout au long de cette thèse. Je suis aussi infiniment reconnaissant à Nicolas GLANDUT et Cédric JAOUJ qui ont encadré ce travail, et qui m'ont toujours accordé leur confiance pendant ces trois années.

A Monsieur le Professeur Yves WOUTERS, j'exprime ma gratitude pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Messieurs Pierre MILLET, Professeur à l'Université Paris-Sud 11, et Philippe STEYER, Maître de Conférences HDR à l'INSA de Lyon d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail.

Je tiens également à remercier Richard MAYET pour les mesures de DRX, Marion VANDENHENDE pour les fours, Guillaume BOUSCARRAT pour la PVD, Ariane MEGUEKAM SADO pour le MEB, Etienne LABORDE pour les mesures XPS et Nicolas LORY.

Merci à ma famille qui a toujours cru en moi.

Table des matières

Introduction générale	5
Chapitre 1 : Bibliographie	9
1.1 La production d'hydrogène	11
1.2 Utilisation de l'hydrogène	11
1.3 Stockage d'hydrogène	12
1.3.1 Stockage sous pression ou liquide	12
1.3.2 Stockage solide	13
1.3.2.1 Stockage par adsorption	14
1.3.2.2 Stockage par absorption	15
1.4 Insertion électrochimique d'hydrogène dans les matériaux céramiques	18
1.5 Le carbure de titane	19
1.5.1 Propriétés physico-chimiques	19
1.5.2 Le système Ti-C	20
1.5.3 Structure cristallographique de la phase TiC_x	22
1.5.3.1 Structure de la phase TiC_x désordonnée	22
1.5.3.2 Structures des phases TiC_x ordonnées	23
1.5.4 Procédé de synthèse	27
1.5.5 Frittage du carbure de titane	27
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	29
2.1 Matières premières	31
2.1.1 Poudres de Ti, C et TiC	31
2.1.2 Préparation des mélanges de poudres	32
2.2 Les fours	36
2.2.1 Four de frittage naturel	36
2.2.2 Four de frittage sous charge (hot-pressing)	37
2.3 Dépôts par pulvérisation cathodique magnétron	37
2.3.1 Généralités	37
2.3.2 Protocoles expérimentaux	39
2.4 Techniques de caractérisation	41
2.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)	41
2.4.2 Microscopie électronique et optique	42
2.4.3 Pycnométrie à hélium	43
2.4.4 Profilomètre et rugosimètre	43
2.4.5 Mesures électrochimiques	43
Chapitre 3 : Insertion électrochimique d'hydrogène dans le carbure TiC_x obtenu par frittage sous charge	47
3.1 Etude de la synthèse du carbure par frittage réactif	49
3.1.1 Optimisation de la synthèse du carbure	50
3.1.2 Préparation d'échantillons denses de différentes compositions	56
3.2 Etude électrochimique	60
3.2.1 Conditions expérimentales	60
3.2.2 Résultats expérimentaux	60
3.3 Interprétation des résultats	66

Chapitre 4 : Insertion électrochimique d'hydrogène dans le carbure TiC_x obtenu par frittage naturel	67
4.1 Elaboration des pièces en carbure de titane	69
4.2 Recuit des pièces frittées naturellement	73
4.3 Etude électrochimique	83
4.3.1 Résultats expérimentaux	83
4.3.2 Discussion	91
4.3.2.1 Mécanisme de l'insertion d'hydrogène	91
Chapitre 5 : Insertion électrochimique d'hydrogène dans le carbure TiC_x obtenu par PVD	99
5.1 Procédé d'élaboration	101
5.2 Etude structurale du dépôt	107
5.3 Etude microstructurale	111
5.4 Etude électrochimique	112
5.5 Discussion	114
Chapitre 6 : Comportement électrochimique de TiC_x en oxydation	117
6.1 Introduction	119
6.2 Conditions expérimentales	119
6.3 Mesures voltammétriques	120
6.4 Discussion	126
Conclusion générale	131
Annexes	135

Introduction générale

L'hydrogène est le candidat idéal en tant que vecteur d'énergie à la fois pour les applications mobiles et stationnaires. Son utilisation comme combustible permet de produire de l'électricité sans rejet polluant lorsqu'il est utilisé dans une pile à combustible, car la réaction ne libère que de la vapeur d'eau. L'électricité ainsi produite est un vecteur d'énergie très efficace mais le stockage de l'hydrogène est effectué à l'heure actuelle soit par compression, soit par liquéfaction de l'hydrogène, en quantité limitée et avec des pertes importantes [1,2].

Aujourd'hui, d'autres pistes sont envisagées, par exemple en faisant appel à des mécanismes d'absorption ou d'adsorption lors de réactions gaz-solide ou réactions électrochimiques, comme hôte dans des matériaux solides. Plusieurs types de matériaux solides peuvent insérer l'hydrogène. On peut citer notamment les matériaux nanostructurés à base de carbone et des composés métalliques. Cependant, ils présentent chacun divers problèmes comme une cinétique absorption-désorption trop faible ou une irréversibilité [2].

Les matériaux céramiques possèdent aussi des propriétés vis-à-vis de l'insertion d'hydrogène, par voie solide-gaz, par exemple le dioxyde de titane TiO_2 ou encore ZnO nanostructuré.

Cependant, l'insertion d'hydrogène dans les matériaux céramiques par voie électrochimique est très un peu connue. Le travail de cette thèse est basé sur étude récente [3] menée au laboratoire, où il a été montré que l'hydrogène peut être inséré électrochimiquement dans le carbure de titane sous-stœchiométrique de formule TiC_x avec $x = 0,60$, mais pas pour $x = 0,90$. A température ambiante, une capacité d'au moins 2,9 % massique a été obtenue. Cependant, le ou les mécanismes ne sont pas encore connus ce qui constitue le point de départ de ce travail.

Le premier chapitre de ce mémoire consiste en une étude bibliographique présentant des généralités sur le stockage d'hydrogène ainsi que le matériau d'étude, le carbure de titane, en particulier sa structure cristallographique.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales et les matériaux utilisés au cours de l'étude.

Le troisième chapitre est consacré à l'approfondissement de l'étude d'insertion électrochimique d'hydrogène dans le carbure de titane sous-stœchiométrique obtenu par frittage sous charge présenté plus haut et propose une première hypothèse sur les mécanismes mis en jeu.

Le quatrième chapitre reprend l'étude du troisième chapitre mais sur des pièces obtenues par frittage naturel où une relation directe entre la structure cristallographique des carbures et les propriétés d'insertion électrochimique d'hydrogène est démontrée confirmant alors l'hypothèse formulée précédemment.

Le cinquième chapitre vise à étudier l'insertion électrochimique d'hydrogène dans des couches minces de TiC_x réalisées par pulvérisation cathodique magnétron.

Le sixième et dernier chapitre aborde le comportement électrochimique d'oxydation du carbure de titane et propose un mécanisme réactionnel.

Chapitre 1 :

Bibliographie

1.1 La production d'hydrogène

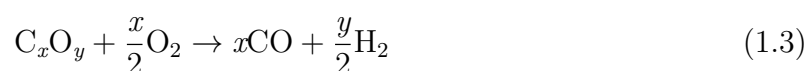
La méthode la plus couramment utilisée est le vaporeformage industriel du méthane à 900 °C [4] selon la réaction endothermique :



Le gaz produit est un mélange hydrogène-monoxyde de carbone. Le monoxyde de carbone peut ensuite réagir avec l'eau à 350°C selon :



Une autre méthode utilisée pour obtenir H_2 à partir d'hydrocarbures est l'oxydation partielle, procédé exothermique à une température de 1200°C et une pression de 50 bars selon :



Comme pour le procédé de vaporeformage, la réaction de l'équation (1.2) est par la suite possible.

L'électrolyse de l'eau est aussi possible [5], mais très peu utilisée car très demandeuse en énergie :



1.2 Utilisation de l'hydrogène

La forme d'énergie la plus facile à obtenir à partir de l'hydrogène est la chaleur, par simple combustion avec flamme. L'hydrogène peut aussi être utilisé comme combustible dans une pile à combustible (PAC) dans laquelle a lieu une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur selon la réaction globale :



Cette réaction s'effectue entre deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte ; c'est la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. Cette réaction électrochimique peut intervenir dans une large gamme de température, de 70°C à 1000°C, selon le type de piles.

Concernant sa mise en oeuvre, la pile à combustible est déjà utilisée dans les domaines de l'aérospatial et des transports [6].

Entre ces deux étapes de production et d'utilisation, l'hydrogène a besoin d'être stocké de façon dense et sécuritaire. Le stockage représente donc une étape importante pour son développement.

1.3 Stockage d'hydrogène

Il s'agit ici d'un survol rapide des techniques actuellement mises en oeuvre ou envisagées.

1.3.1 Stockage sous pression ou liquide

L'hydrogène peut être stocké sous forme de gaz comprimé dans des réservoirs. Le stockage sous pression est actuellement la méthode la plus simple, la plus utilisée et la plus efficace pour stocker de l'hydrogène jusqu'à, habituellement, $2 \cdot 10^7$ Pa. Des réservoirs résistant à des pressions de l'ordre de $8 \cdot 10^7$ Pa sont disponibles, notamment grâce à l'utilisation de matériaux composites à base de fibres de carbone. L'intérêt de ce mode de stockage réside dans le fait que cette technologie est maîtrisée et que le remplissage est très rapide. Cependant, l'équivalent d'environ 15% de l'énergie utilisable de l'hydrogène stocké est nécessaire à la compression. Les capacités volumétrique (rapport masse d'hydrogène stocké / volume totale du réservoir) et gravimétrique (rapport masse d'hydrogène stocké / masse totale du réservoir) de ce mode de stockage sont inférieures ou égales à $40 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et 13 % massique respectivement à $8 \cdot 10^7$ Pa [1, 7].

L'hydrogène à pression atmosphérique peut passer sous forme liquide par refroidissement à 20 K. La capacité volumétrique de ce mode de stockage est de $70,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Le stockage sous forme liquide est également couramment utilisé à l'heure actuelle,

mais, il présente deux inconvénients. Le premier est que la liquéfaction demande une quantité non négligeable d'énergie, environ 30% de l'énergie de l'hydrogène utilisable. Le second est la conservation de l'hydrogène. En effet, l'hydrogène en se réchauffant augmente la pression au-dessus du liquide (pression de vapeur saturante). Afin de limiter cette surpression, une soupape est nécessaire laissant s'échapper l'hydrogène. Ainsi, cette fuite se traduit par une perte en hydrogène de l'ordre de 1 à 2 % par jour, même dans les réservoirs cryogéniques (systèmes à double paroi métallique avec isolation). La quantité relativement importante d'énergie nécessaire à la liquéfaction et l'évaporation continue de liquide limite cette méthode de stockage. Au bilan, le stockage de l'hydrogène liquide est une méthode plus onéreuse que celui de l'hydrogène comprimé [1, 7].

1.3.2 Stockage solide

Les recherches s'orientent actuellement vers une autre méthode de stockage : le stockage sous forme solide. Dans ce système, l'hydrogène vient se fixer par des liaisons chimiques à un matériau solide. Le stockage de l'hydrogène sous forme solide permet de résoudre les problèmes liés aux fortes pressions et aux températures extrêmes. L'intérêt de ce mode de stockage réside aussi dans ses grandes capacités volumétriques (150 kg.m^{-3}) et massiques (18 % massique) [1, 7, 8]. Parmi ces matériaux solides, on distingue ceux dans lesquels l'hydrogène est adsorbé, mettant en jeu la physisorption (sans dissociation de la liaison H-H cf. Fig.1.1.a), et ceux dans lesquels il est absorbé mettant en jeu la chimisorption dissociative (la liaison H-H est rompue comme illustré à la Fig.1.1.b). Cependant, ces réactions sont plus ou moins facilement réversibles constituant une problématique majeure du stockage dans les solides.

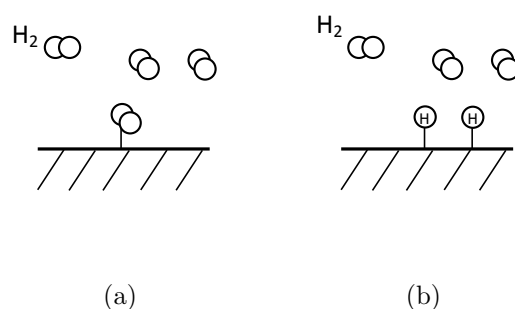


FIGURE 1.1 – Schéma sommaire (a) de la physisorption et (b) de la chimisorption.

1.3.2.1 Stockage par adsorption

Dans ce cas, l'hydrogène gaz est adsorbé sans rupture de la liaison H-H. On parle alors de physisorption mettant en jeu des liaisons entre l'hydrogène et le matériau de type Van der Waals. Certains matériaux carbonés sont structurés de telle manière qu'ils présentent de nombreux pores, offrant ainsi une surface spécifique élevée, sur laquelle l'hydrogène peut venir s'adsorber. Ainsi, de par la faible masse du matériau hôte, des capacités massiques élevées peuvent être atteintes. Cependant, du fait de la faiblesse des liaisons entre l'hydrogène et le matériau, des températures faibles de l'ordre de -196 °C sont nécessaires. Parmi ces matériaux, on peut citer le charbon actif de structure poreuse possédant une surface spécifique jusqu'à $3000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. A 77 K , les capacités de stockage d'hydrogène à la pression atmosphérique peuvent atteindre 8% en masse. Le graphite, de structure en forme de feuillets liés par l'intermédiaire des forces de Van der Waals, peut adsorber 7,4% en masse. Certains ions métalliques intercalés entre les feuillets sont capables d'augmenter la capacité de stockage [9]. Le graphène correspondant à seul feuillet de graphite est aussi étudié [9,10].

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers les possibilités de stockage dans les nanostructures de carbone : les nanofibres et les nanotubes de carbone [9, 11, 12]. Les nanotubes ont une capacité de stockage de l'hydrogène à température ambiante de 1,97% à 14% en masse selon la pression d'hydrogène. Actuellement, une nouvelle approche est utilisée consistant à combiner les propriétés d'adsorption de matériaux carbonés poreux ou nonstructurés et de nanoparticules de métalliques, d'intermétalliques ou encore d'oxydes. On peut notamment citer les systèmes nanotubes de carbone - magnésium [13], alanates [14], borohydrures [15], amides [16, 17], et palladium [18].

Il existe aussi des réseaux organométalliques nanoporeux (MOF, pour Metal-Organic Framework), une classe de matériaux cristallins constitués d'ions métalliques (Li, Zr) reliés entre eux par un ligand organique [19–21]. Avec des surfaces spécifiques de l'ordre 4000 à $5500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, il est rapporté un stockage de 2 à 20 % massique à 77 K et 35 bars. [22, 23].

1.3.2.2 Stockage par absorption

L'hydrogène gaz peut également être absorbé dans des matériaux solides, en particulier les métaux, avec rupture de la liaison covalente H-H, et création d'une liaison entre les atomes d'hydrogène et le matériau. Le phénomène de chimisorption dissociative de l'hydrogène est mis en jeu. Lorsqu'ils sont placés dans une atmosphère d'hydrogène gazeux, certains métaux ou composés ont la propriété de réagir spontanément avec celui-ci pour former des hydrures. Les hydrures sont classés selon la nature de la liaison de l'hydrogène avec le métal (ionique, covalente ou métallique).

Les hydrures ioniques résultent de réactions fortement exothermiques avec des éléments du groupe IA et IIA, sont très stables. Des exemples d'hydrures ioniques sont LiH et CaH₂ dans lesquels les atomes du métal existent comme des cations M⁺ et l'hydrogène comme anion H⁻ comme l'illustre la Fig.1.2.

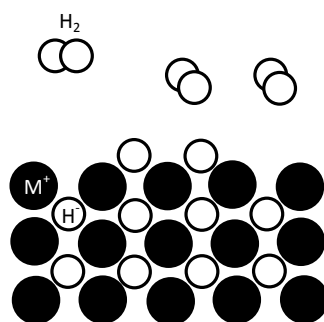


FIGURE 1.2 – Schéma d'un hydrure ionique.

L'hydrure MgH₂ a été et est toujours un des plus étudiés en raison de sa relativement importante capacité à stocker l'hydrogène (7,6 % massique) et son faible coût. Cependant, ses cinétiques d'hydruration et de déshydruration sont très lentes. Cette dernière n'a lieu qu'au-dessus de 300°C. Actuellement, les travaux portent sur des ajouts métalliques comme Pd, Pt, Ti, Fe [24] et de nombreux oxydes métalliques, de taille nanométriques. On peut citer Nb₂O₅, V₂O₅, TiO₂ [8], CeO₂ [25], MoS₂ [26]. Comme pour les matériaux carbonés, de nouvelles études portent sur la combinaison de magnésium avec des borohydrures [27], et des amides [28].

On peut également citer les hydrures complexes dérivés des hydrures ioniques, mais l'ion négatif n'est pas l'ion H⁻, très instable, mais un métal complexé par des atomes

d'hydrogène. Ainsi, le composé LiAlH_4 est constitué du cation Li^+ , et du complexe $(\text{AlH}_4)^-$, qui fait office d'anion. Les hydrures complexes typiques comprennent les alanates (NaAlH_4 d'une capacité de 5,6 % massique, LiAlH_4 [29, 30] ou encore $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ avec divers ajouts métalliques, d'oxydes [1, 8, 31, 32] et de carbone [14]), les borohydrures (capacité de 18 % massique pour LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ [33–35], NaBH_4 [36], $\text{NaK}(\text{BH}_4)_2$ avec des ajouts métalliques, d'oxydes [31, 32] ou encore combinés à des alanates [37, 38]), les amides et imides (systèmes Li-N-H, Li-Mg-N-H ou encore Li-Ca-N-H avec des capacités de stockage de l'ordre de 7 % massique pour $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ou LiNH_2) [1, 8, 31, 32, 39].

Les métaux à droite du groupe VIII forment des hydrures à liaison covalente (SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , SbH_3 , AlH_3 , ...) peu utilisés pour le stockage [40].

Les métaux de transition forment des hydrures à liaison métallique dans lesquels l'hydrogène s'insère dans le métal en occupant les sites interstitiels disponibles dans la structure cristalline. Les différentes familles de composés intermétalliques sont classées sur la base de leurs structures cristallines [1, 31]. On distingue les composés de type AB_5 (LaNi_5 , CeNi_5 , NdNi_5 et PrNi_5) [41] cristallisant dans une structure hexagonale de type CaCu_5 . Ils absorbent facilement et réversiblement l'hydrogène jusqu'à 1,5 % massique à température ambiante sous une pression de 2 bars. Les travaux actuels portent sur la substitution partielle du nickel ou du lanthane dans l'alliage LaNi_5 par un autre élément tel que l'aluminium, le cérium, le néodyme, le cobalt, le manganèse ou l'étain atténuant alors la perte de capacité en vieillissement [42–45]. Les composés de type AB_2 sont formés d'un élément A pouvant être une terre rare ou un élément de transition formant un hydrure stable, comme Zr ou Ti et d'un élément B métal de transition comme V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni. Il s'agit de structures cubiques ou hexagonales (phases de Laves) [1, 31, 46]. La capacité massique d'absorption de ces matériaux peut atteindre 3 % massique pour ZrV_2 [31]. Les composés de type AB sont TiFe , TiNi , ZrCo , ZrNi de structure cubique type CsCl. La capacité massique maximale de 1,9 % est atteinte avec le composé TiFe [1]. Des alliages ternaires, par exemple, ZrCoNi [47] et NbHfNi [48] sont aussi étudiés.

Le mécanisme de l'absorption d'hydrogène dans les métaux (hydruration) est connu

et correspond à celui des réactions hétérogènes classiques. L'absorption de l'hydrogène gazeux dans un métal peut être décomposée en cinq étapes :

(i) adsorption de l'hydrogène moléculaire à la surface du métal :



(ii) dissociation de la molécule :



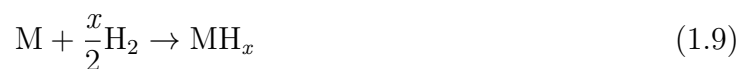
(iii) insertion dans la structure cristalline en particulier dans les sites interstitiels :



(iv) diffusion de l'hydrogène atomique (défauts ponctuels) dans la phase solide.

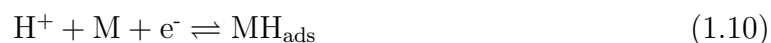
(v) formation de l'hydrure.

La réaction globale résumant ce processus est la suivante :

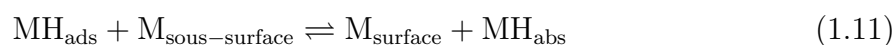


L'absorption d'hydrogène dans les métaux est aussi possible par voie électrochimique en solution à température ambiante. L'absorption d'hydrogène peut avoir lieu selon deux mécanismes [49, 50] :

(i) un mécanisme d'absorption indirect, en deux étapes, où l'hydrogène est d'abord adsorbé à la surface du matériau (réaction de Volmer) :

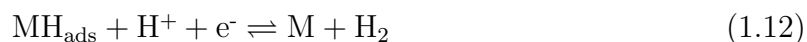


et par la suite absorbé dans le métal :



où MH_{abs} est un atome d'hydrogène absorbé à la surface de l'électrode.

Ces réactions peuvent ensuite être suivies par la réaction de dégagement d'hydrogène selon les réactions d'Heyrovsky :



ou de Tafel :



(ii) un mécanisme d'absorption direct, en une étape :



1.4 Insertion électrochimique d'hydrogène dans les matériaux céramiques

Les matériaux céramiques possèdent aussi des propriétés vis-à-vis de l'insertion d'hydrogène, par exemple le dioxyde de titane TiO_2 [51] ou encore ZnO [52] nanostructurés. Ces matériaux pour le stockage d'hydrogène sont étudiés par voie solide-gaz. L'insertion d'hydrogène dans les matériaux céramiques par voie électrochimique, implique que la céramique soit un conducteur métallique, ce qui limite le nombre de candidats potentiels. Elle est très peu étudiée (cas de l'insertion électrochimique de l'hydrogène dans l'oxyde de titane TiO [53]).

Une étude récente [3] a montré que l'hydrogène peut être inséré électrochimiquement dans le carbure de titane sous-stœchiométrique de formule TiC_x aboutissant à une capacité de 2,9 % massique à température ambiante. L'insertion d'hydrogène dans ce matériau hôte est particulièrement intéressante du fait de sa bonne capacité gravimétrique, de son utilisation à température ambiante et de la conservation de sa structure cubique limitant sa dégradation. De plus, ce matériau a une composition simple contrairement aux systèmes de plus en plus complexes étudiés actuelles, dont les mécanismes d'insertion demeurent inaccessibles. Ces remarques justifient l'intérêt porté au carbure de titane TiC_x qui fait l'objet de ce mémoire.

1.5 Le carbure de titane

On présente ici le matériau étudié par la suite. En dehors des généralités sur le solide TiC, on se focalise plus particulièrement sur ses caractéristiques cristallographiques et sur son frittage. Concernant le frittage, ces connaissances sont indispensables pour la partie élaboration du matériau, et, pour ce qui est des aspects cristallographiques, ils se sont révélés utiles pour bien comprendre le comportement du carbure lors de l'insertion électrochimique de l'hydrogène.

1.5.1 Propriétés physico-chimiques

Le carbure de titane est une céramique très réfractaire possédant des propriétés mécaniques et thermiques remarquables ainsi qu'une grande stabilité chimique. Ses principales caractéristiques sont les suivantes [54, 55] :

- une température de fusion élevée : 3067°C
- une densité mesurée de 4,93 à 4,91 pour TiC et diminuant pour le carbure sous-stœchiométrique.
- une dureté très élevée : entre 28 et 35 GPa.
- un module d'élasticité élevé : 410-510 GPa.
- une assez bonne conductivité thermique : 21 W.m⁻¹.K⁻¹.
- une faible résistivité électrique (conducteur électronique) : $50 \pm 10 \mu\Omega.cm$.
- un coefficient de dilatation thermique moyen : $7,4.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ à 20°C.
- une haute stabilité chimique : TiC n'est pas attaqué à froid ou à chaud par des acides non-oxydants ni par la soude en solution aqueuse, même à chaud. Cependant, HNO₃ et des mélanges HCl + HNO₃, H₂SO₄ + HNO₃ causent sa dissolution complète à température ambiante.
- résistance à l'oxydation jusqu'à 500°C dans l'air.

Ces caractéristiques permettent un grand domaine d'applications technologiques du carbure de titane comme dans l'aéronautique, dans des environnements corrosifs ou comme catalyseur électrochimique [56]. On l'utilise également, parfois, comme particules de renforcement dans des composites [57], comme couche de protection pour les outils coupants, comme barrières de protection, de diffusion, etc.

1.5.2 Le système Ti-C

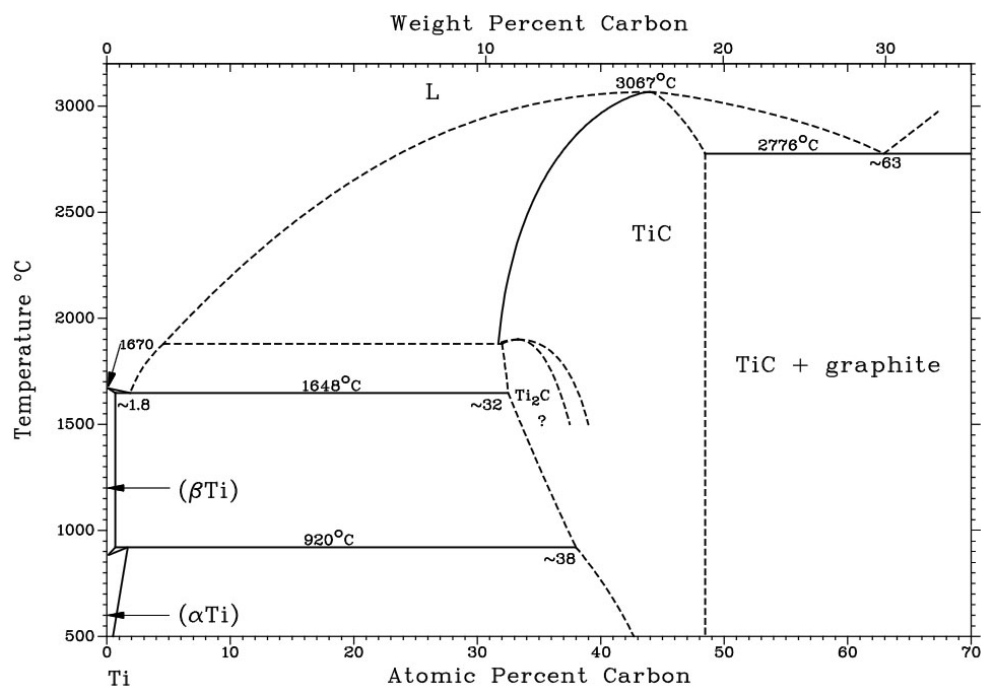


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase binaire Ti-C, d'après [58].

Le système Ti-C à $T \geq 500^\circ\text{C}$ (Fig.1.3) a été caractérisé de 0 à plus de 50 % atomiques de carbone, soit pour des compositions TiC_x avec x dépassant 1. En plus des domaines de dissolution du carbone dans les phases cubique centrée (α Ti) et hexagonale (β Ti), il existe un carbure à large domaine de sous-stœchiométrie, de structure cubique à faces centrées, TiC_x , de composition comprise entre 32 et 48,8 % at. de carbone, correspondant à $\text{TiC}_{0.47}$ et $\text{TiC}_{0.98}$ respectivement (la limite de composition inférieure dépend de la température). Dans ces composés sous-stœchiométriques, les lacunes de carbone sont distribuées de manière aléatoire. La solubilité du carbone dans le titane (α ou β) est faible et n'excède pas 5 % en atomes, ce qui s'explique par la taille relativement importante de l'atome du carbone qui engendre vite une importante déformation de la maille hexagonale du titane dans la mesure où il n'y a pas de liaison forte Ti-C. Les points remarquables du diagramme de phase Ti-C sont présentés dans le tableau 1.1. Il faut noter aussi la présence d'une phase Ti_2C ordonnée stable à des températures inférieures à 1900°C . Pour une surstœchiométrie en carbone (i.e. x supérieur à 1), on observe des lacunes en titane.

Transformations de phases	T / °C	Type de transformation
$L \longleftrightarrow \beta\text{Ti} + \text{TiC}_x$	1645	eutectique
$L \longleftrightarrow \text{TiC}_x$	3067	fusion congruente
$L \longleftrightarrow \text{TiC}_x + \text{C}$	2776	eutectique
$\beta\text{Ti} + \text{TiC}_x \longleftrightarrow \alpha \text{Ti}$	920	peritectoïde
$L \longleftrightarrow \beta\text{Ti}$	1670	fusion
$\beta\text{Ti} \longleftrightarrow \alpha \text{Ti}$	882	allotropique

Tableau 1.1 – Caractéristiques des points remarquables du digramme de phase Ti-C à $T \geq 500^\circ\text{C}$ [58].

A basse température, de nouvelles phases apparaissent où la distribution des lacunes dans le sous réseau non métallique n'est plus aléatoire [59, 60] avec des ordres à longues distances (cf § 1.5.3.2). Le domaine d'existence de ces phases est illustré à la Fig.1.4 par un diagramme calculé plus récent que celui de la Fig.1.3. On semble considérer, actuellement que les phases ordonnées, en particulier Ti_2C , n'existent que pour $T \leq 1000 \text{ K}$ contrairement à l'indication du diagramme de phase de la Fig.1.3. Expérimentalement, différentes études confirment que la phase ordonnée Ti_2C est stable dans l'intervalle de $0,5 \leq x \leq 0,65$ à $T \leq 1100 \text{ K}$ [59, 60]. Deux autres phases ordonnées Ti_3C_2 et Ti_6C_5 de structure orthorhombique et hexagonale, respectivement, sont aussi mentionnées dans le diagramme de phase. Cependant, ces deux phases n'ont jamais été mises en évidence expérimentalement .

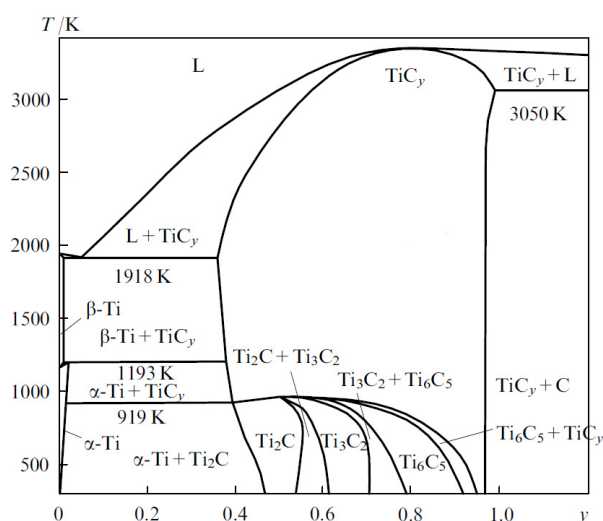


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase binaire Ti-C calculé, d'après [60].

1.5.3 Structure cristallographique de la phase TiC_x

Le carbure de titane TiC présente une structure cristalline cubique à faces centrées, du type NaCl (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) et de paramètre de maille égal à 0,4328 nm (Fig.1.5) qui peut être décrite en considérant un réseau cubique faces centrées de titane dont le carbone occupe tous les sites octaédriques ou inversement. Dans le carbure sous-stœchiométrique TiC_x , le sous-réseau du titane est conservé et il y a des lacunes en carbone.

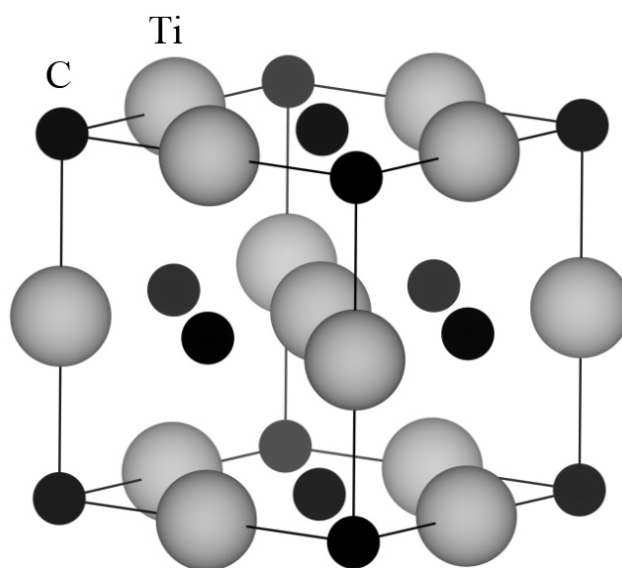


FIGURE 1.5 – Schéma de la structure cristallographique de TiC , de type NaCl et de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

1.5.3.1 Structure de la phase TiC_x désordonnée

A haute température ($T \geq 900^\circ\text{C}$), dans le carbure sous-stœchiométrique, les lacunes de carbone sont distribuées de manière aléatoire sur les sites. On parle alors de carbure de titane de structure désordonnée [59–62]. Le groupe d'espace est toujours $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, comme dans le carbure stœchiométrique. L'évolution du paramètre de maille en fonction de x dans TiC_x est rapporté à la Fig.1.6. Il est à noter que cette évolution est différente selon les auteurs, probablement à cause de la présence d'impuretés en particulier d'oxygène ou d'azote car ces éléments s'insèrent eux aussi très facilement dans le titane.

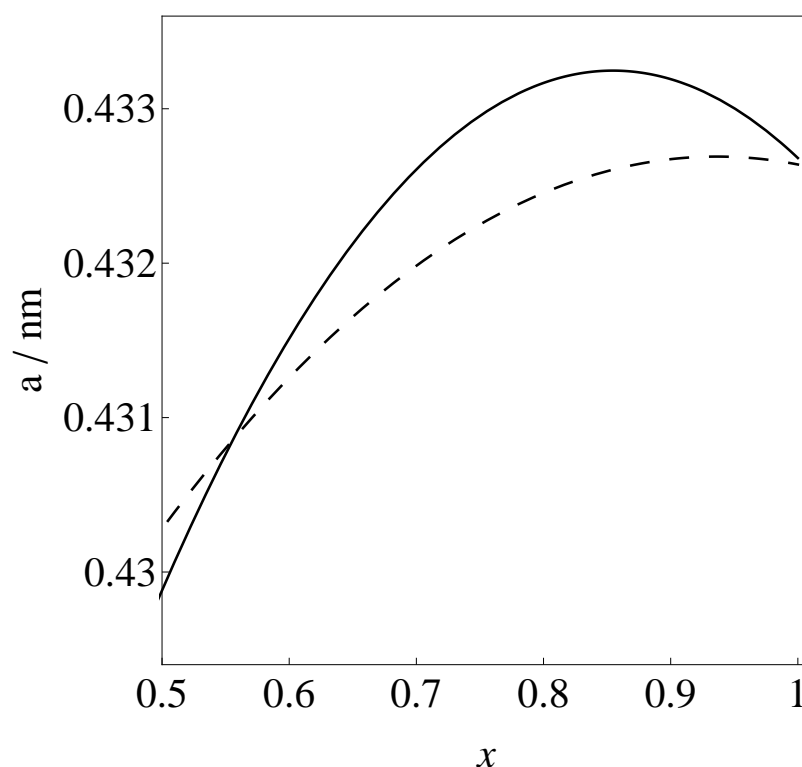


FIGURE 1.6 – Variation du paramètre de maille de TiC_x en fonction de la stœchiométrie en carbone x , d’après [54] (trait plein) et [63] (trait pointillé).

1.5.3.2 Structures des phases TiC_x ordonnées

La baisse du taux de carbone dans TiC_x peut conduire à l’apparition de phases où les lacunes de carbone s’organisent à longue distance. De très nombreuses études structurales [59, 60, 64–68] faites notamment par diffraction de neutrons, microscopie électronique en transmission haute résolution et diffraction des rayons X ont montré qu’un traitement thermique, par recuit à basse température, engendre de tels changements dus à la distribution des lacunes dans le sous réseau du carbone.

Ainsi, selon ces travaux, pour une même stœchiométrie en carbone $x \approx 0,6$ dans TiC_x , trois phases existent [59–62, 69] :

(i) la phase désordonnée (Fig.1.7.a), présentée plus haut, de structure cubique, de paramètre de maille a_0 , avec le groupe d’espace $Fm\bar{3}m$, où les lacunes de carbone sont réparties de manière aléatoire.

(ii) une phase ordonnée de structure trigonale (Fig.1.7.b), avec un groupe d'espace $R\bar{3}m$ provenant d'une structure cubique compressée selon la diagonale [111] engendrant un faible changement de volume, et présentant une alternance de plans atomiques de carbone (111) pleins et vides (pour $TiC_{0,50}$, partiellement vides pour les autres stœchiométries). Cette structure peut être considérée comme une structure cubique légèrement déformée, dont l'angle vaut $90,26^\circ$.

(iii) une phase ordonnée de structure cubique (Fig.1.7.c), avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ de paramètre de maille $a = 2a_0$ et caractérisée par une alternance de plans atomiques de carbone (111) dans lesquels $1/3$ et $2/3$ du nombre total des sites sont vacants (pour $TiC_{0,50}$).

Comme le montrent les fiches PDF (Powder Diffraction File) 04-004-6989, 01-070-9259 et 01-070-9258, en annexe 1, 2 et 3, la diffraction des rayons X peut être utilisée pour différencier ces trois structures relativement proches. En effet, les diffractogrammes X des structures ordonnées $Fd\bar{3}m$ et $R\bar{3}m$ présentent notamment une réflexion supplémentaire de faible intensité à $2\theta \approx 18^\circ$ par rapport à celui obtenu pour une structure désordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. En plus, si la distorsion est suffisante dans la structure trigonale $R\bar{3}m$, celle-ci a pour effet le dédoublement de certaines réflexions (311), (222), (331), (420) et (422) de la structure basique $Fm\bar{3}m$ [59,60,62,67,69,70]. La Fig.1.8 présente les positions et hauteurs des pics pour $15^\circ \leq 2\theta \leq 105^\circ$ calculées sur la base des fiches PDF 04-004-6989, 01-070-9259 et 01-070-9258. Les schémas donnés à la Fig.1.7 correspondent formellement à une composition Ti_2C . Pour des carbures de stœchiométrie supérieure et croissante ($TiC_{0,55}$, $TiC_{0,60}$, etc.), il faut comprendre que les plans vacants (ou partiellement vacants) se remplissent progressivement en carbone, ce qui entraîne des glissements de paramètres de maille, se retrouvant dans les diagrammes de diffraction des rayons X. La formation de l'une ou l'autre de ces phases serait liée aux méthodes d'élaboration et à des traitements thermiques à température assez faible, de l'ordre de $800^\circ C$ [59–62, 69].

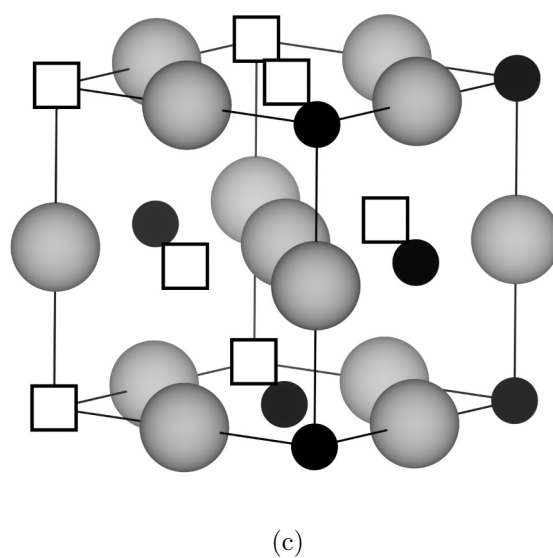
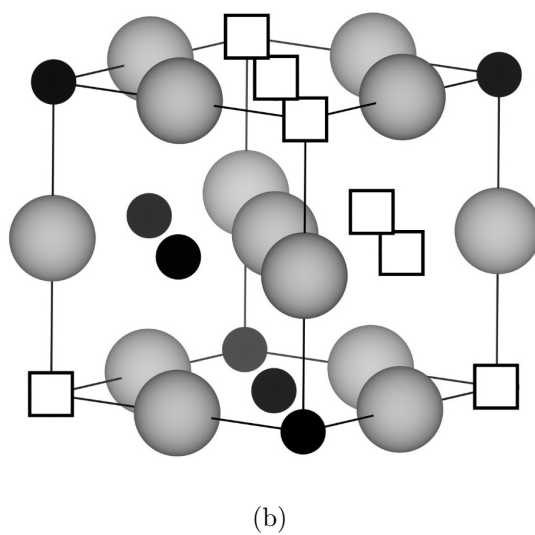
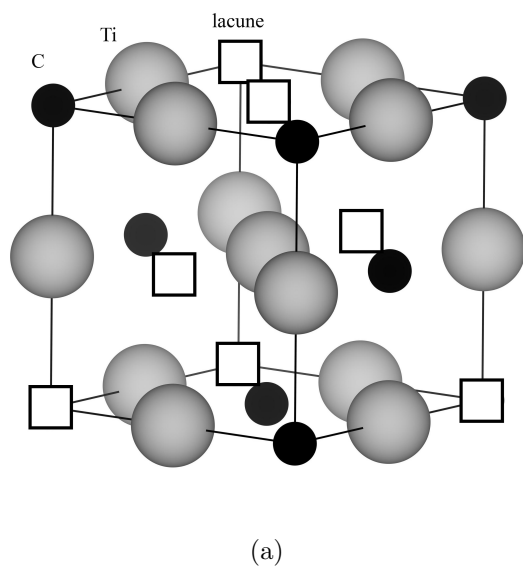


FIGURE 1.7 – Schéma des structures cristallographiques ordonnées, de groupe d'espace (a) $Fm\bar{3}m$, (b) $R\bar{3}m$ et (c) $Fd\bar{3}m$.

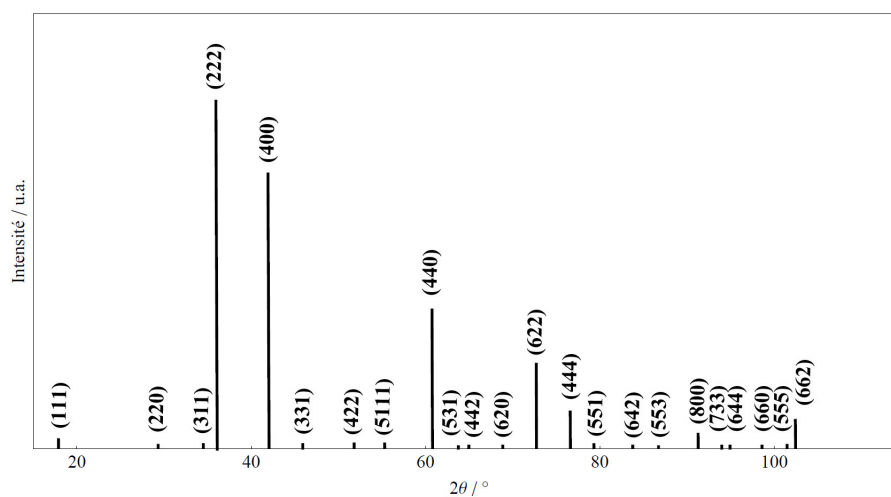
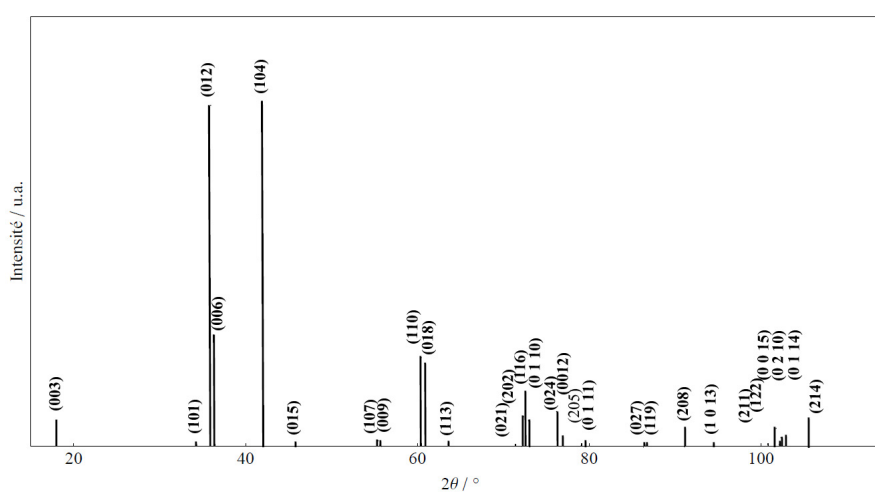
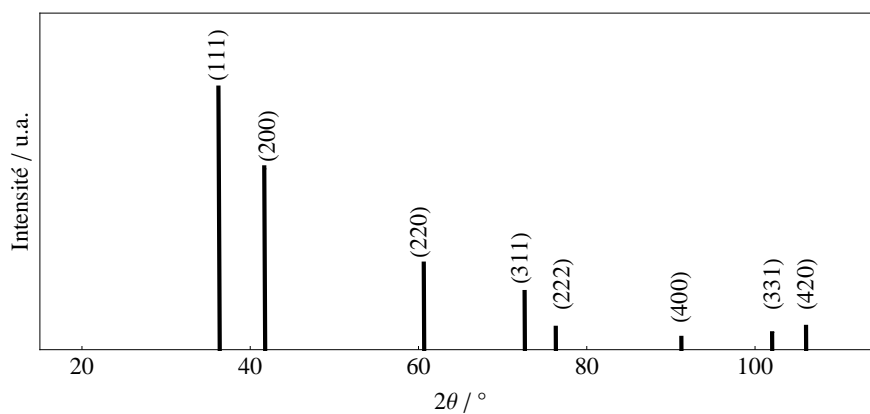


FIGURE 1.8 – Diagrammes de diffraction déduits des fiches PDF 04-004-6989, 01-070-9259 et 01-070-9258 pour les phases de carbure Ti_2C de groupe d'espace (a) $Fm\bar{3}m$ (b) $R\bar{3}m$ et (c) $Fd\bar{3}m$.

1.5.4 Procédé de synthèse

La méthode utilisée industriellement est la carboréduction thermique du dioxyde de titane TiO_2 à 2000°C environ selon :



Cette technique a pour avantage le bas coût des matières premières mais présente aussi beaucoup d'inconvénients en termes d'impuretés en carbone.

En laboratoire, le carbure de titane peut être élaboré [59, 71] par synthèse directe à partir du titane métal en mélange avec du carbone suivant :



Cette réaction de carburation peut être réalisée par frittage réaction (naturel ou sous charge) nécessitant des conditions assez sévères (de 1700°C à 2000°C) [59]. L'application d'une charge uniaxiale pendant le traitement thermique permet d'obtenir des massifs denses. Il est à noter également que la réaction entre le titane et le carbone est très exothermique ce qui rend possible la synthèse par SHS (Self-propagating High temperature Synthesis).

On signale aussi d'autres méthodes d'élaboration à partir de l'hydrure de titane et du carbone graphite [65], ou par interaction entre le titane métal et un gaz carboné (hydrocarbure ou monoxyde de carbone) ou encore par réaction en phase gazeuse entre le chlorure de titane et des mélanges hydrogène-hydrocarbure.

1.5.5 Frittage du carbure de titane

L'obtention de matériaux massifs par frittage de poudres de carbure de titane est principalement possible selon deux méthodes de frittage : le frittage naturel et le frittage sous charge.

Le frittage est dit naturel lorsque l'échantillon n'est soumis à aucune charge extérieure au cours du traitement thermique. Le frittage naturel nécessite des traitements thermiques à température supérieure à celle de Tamman de l'ordre de $0,6$ à $0,8 \times T_F$

(T_F = température de fusion) afin d'obtenir une bonne densification. Le frittage naturel s'opère ainsi à des températures d'environ 1800°C pendant plusieurs heures. Par exemple, Gusev et *al.* [59] ont obtenu des carbures de titane de compositions allant de $\text{TiC}_{0,97}$ à $\text{TiC}_{0,55}$ après frittage à 1730°C durant un palier de 6 h. Les taux de densification atteints sont de 95 % pour $\text{TiC}_{0,55}$ et diminuent jusqu'à 80 % pour $\text{TiC}_{0,97}$.

Pour le frittage de céramiques réfractaires comme le carbure de titane, l'application d'une charge pendant le cycle thermique permet d'obtenir des densités finales proches de la densité théorique du matériau. Une des méthodes les plus couramment utilisées est le pressage à chaud (Hot-Pressing) correspondant à l'application d'une charge uniaxiale sur l'échantillon. Les principaux mécanismes intervenant lors du frittage sous charge sont le réarrangement des particules, la diffusion en volume ou aux joints de grains et la déformation plastique qui améliorent les cinétiques de densification dès les basses températures, permettant ainsi d'obtenir un massif dense à des températures inférieures à celles employées lors du frittage naturel. Le tableau 1.2 présente un bilan des résultats obtenus en frittage sous charge de phases carbure de titane [59]. On confirme que le frittage sous charge uniaxial permet d'atteindre des densités relatives très élevées (jusqu'à 99 %) quelle que soit la stœchiométrie et ce, dans un temps moindre par rapport au frittage naturel.

Composition	Température / °C	Temps palier / h	Pression / MPa	Porosité / %
$\text{TiC}_{0,98}$	2200	0,5	35	≤ 1
$\text{TiC}_{0,85}$	1900	0,5	30	≤ 1
$\text{TiC}_{0,83}$	1900	0,5	30	≤ 1
$\text{TiC}_{0,68}$	1900	0,5	30	≤ 1
$\text{TiC}_{0,62}$	1650	0,5	23	≤ 1
$\text{TiC}_{0,58}$	1500	0,5	25	≤ 1
$\text{TiC}_{0,54}$	1500	0,5	25	≤ 1

Tableau 1.2 – Récapitulatif des résultats pour le frittage sous charge de TiC_x d'après [59].

Chapitre 2 :

Techniques expérimentales

2.1 Matières premières

2.1.1 Poudres de Ti, C et TiC

Trois poudres commerciales de titane, de graphite et de carbure de titane stœchiométrique ont été utilisées permettant ainsi la synthèse des carbures selon deux modes d'élaboration (décrits au § 2.1.2). La poudre de Ti utilisée (pureté 99,95 %, 400 mesh, i.e. granulométrie $\leq 37 \mu\text{m}$ dont la médiane, précisée par le fournisseur, est à $2 \mu\text{m}$) a été commandée chez Neyco (France). Les poudres de TiC (pureté 99.5 %, granulométrie $\leq 2 \mu\text{m}$) et de graphite C (pureté 99,5 %, 325 mesh, i.e. granulométrie $\leq 44 \mu\text{m}$) proviennent de Cerac (USA). Les puretés rapportées ici correspondent à des puretés métalliques et non totales. Les tableaux 2.1.a, b et c recensent les principales impuretés métalliques de ces matériaux respectifs. Les impuretés en oxygène et en azote n'ont pas été précisées par les fournisseurs.

(a)		(b)		(c)	
Eléments	ppm	Eléments	%	Eléments	%
Al	5	Cd	≤ 0.01	Ca	0,01
Cr	28	Cr	≤ 0.01	Fe	≤ 0.01
Fe	25	Fe	≤ 0.01	Mg	≤ 0.01
Mg	≤ 50	Pb	≤ 0.01	Si	≤ 0.01
Mo	10	Si	0.01		
Nb	50				
Si	20				
W	20				
Mn	3				

Tableau 2.1 – Principales impuretés de la poudre (a) de titane, (b) de TiC et (c) de graphite.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$) des poudres de titane, graphite et TiC sont présentés Figs.2.1.a, 2.2.a et 2.3.a respectivement. Les phases cristallisées sont identifiées comme étant le titane hexagonal (PDF 00-044-1294), le graphite hexagonal très orienté selon le plan (002) (PDF 00-056-0159) et le carbure de titane stœchiométrique cubique à faces centrées (PDF 00-032-1383) respectivement. Aucune phase secondaire n'a été détectée dans ces trois poudres. L'analyse élémentaire EDS des poudres ne montre aucune impureté détectable par cette méthode (Figs.2.1.b, 2.2.b et 2.3.b).

La morphologie des trois poudres est présentée aux Fig.2.1.c,d (Ti), Fig.2.2.c,d (C) et Fig.2.3.c (TiC). La poudre de titane est constituée de cristallites denses de taille d'environ $5 \mu\text{m}$ et de particules plus fines estimées à moins de $2 \mu\text{m}$. La poudre de graphite est formée de feuillets souvent réunis en agrégats très peu denses et pouvant atteindre la taille d'environ $25 \mu\text{m}$, avec une morphologie automorphe (feuillets reconnaissables comme appartenant aux plans (002)). La poudre TiC est homogène et présente des grains denses de morphologie angulaire de tailles d'environ 4 à $5 \mu\text{m}$ accompagnés de fines particules de moins de $\leq 2 \mu\text{m}$.

2.1.2 Préparation des mélanges de poudres

Pour le frittage réactif du carbure de titane de différentes stœchiométries, les poudres de titane, de graphite et de carbure stœchiométrique ont été mélangées sans broyage au mortier par une simple agitation par ultrasons (Vibracell 75115 Bioblock Scientific, France) pendant cinq minutes dans de l'éther de pétrole. Après mélange, ce dernier est évaporé à température ambiante sous une hotte aspirante pendant une nuit.

Le frittage réactif du carbure de titane TiC ou sous-stœchiométriques TiC_x avec $x = 0,90; 0,80; 0,70; 0,65; 0,60; 0,55$ et $0,50$ a été réalisé suivant les réactions :



ou bien



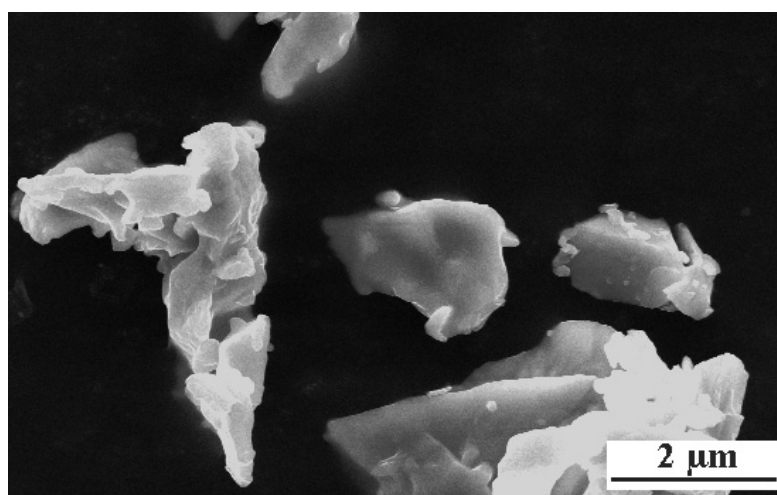
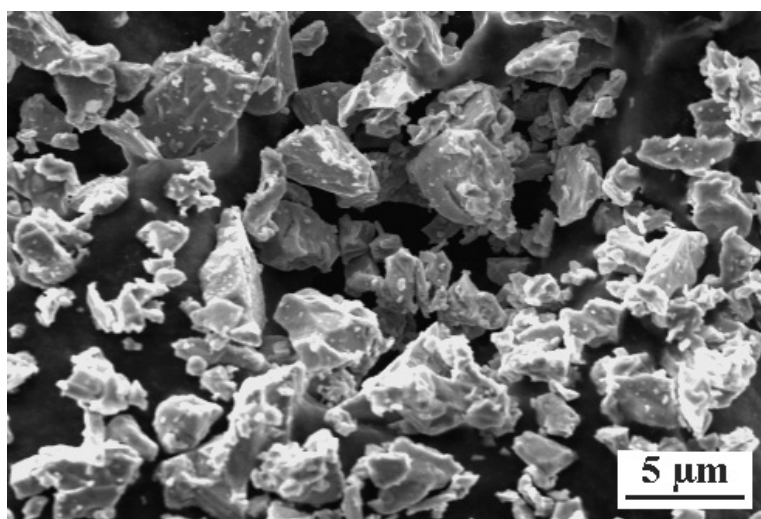
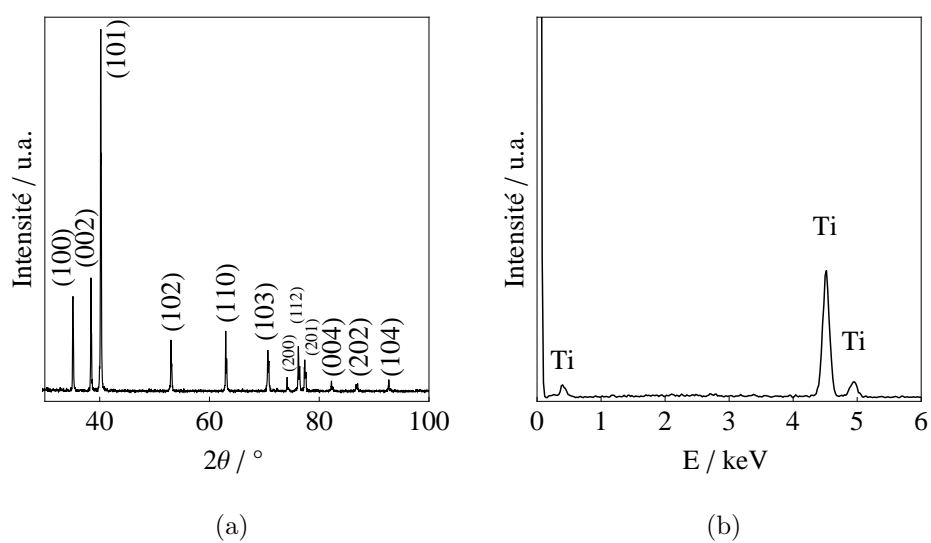
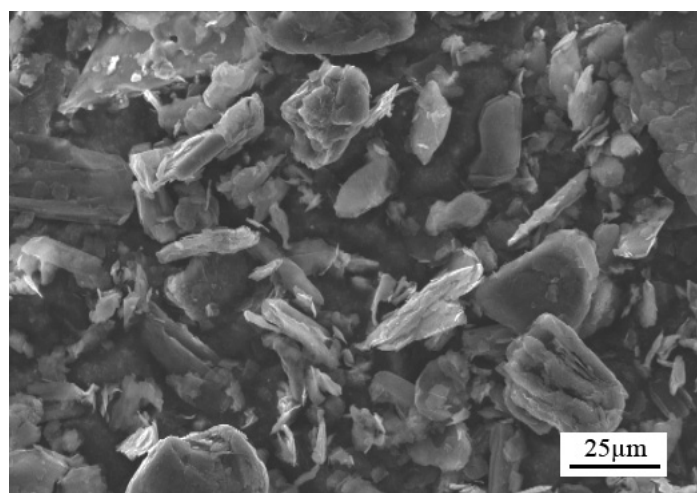
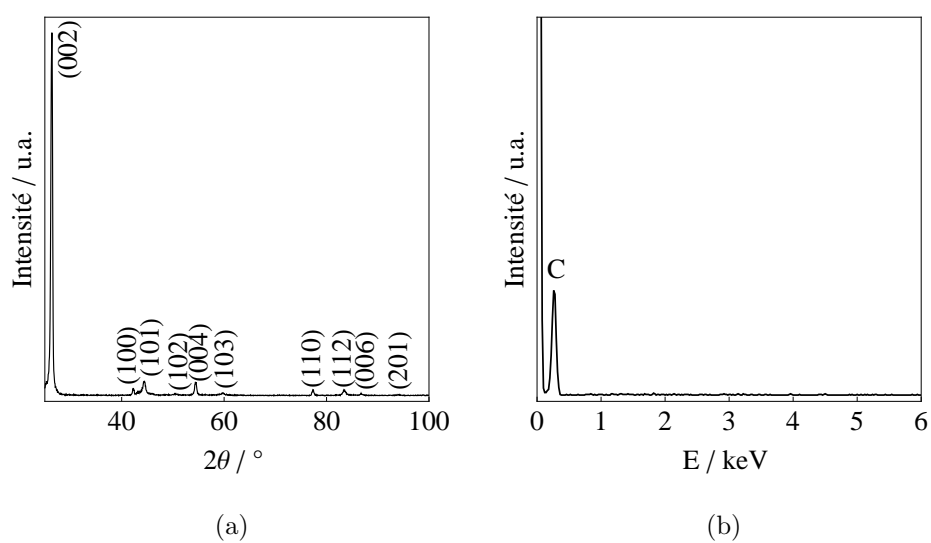
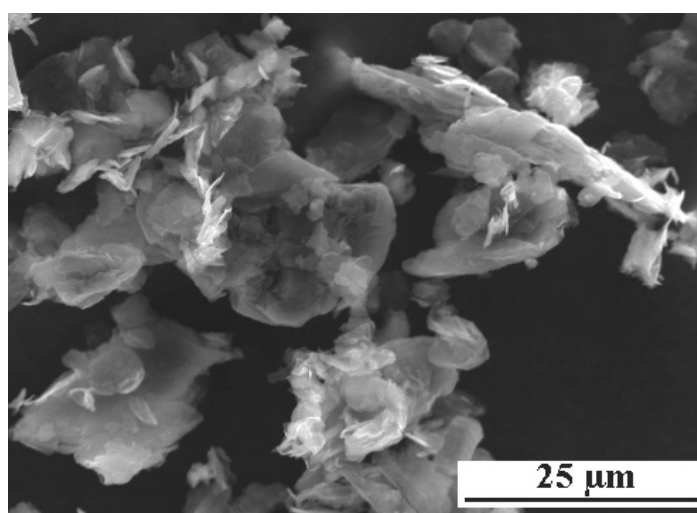


FIGURE 2.1 – Caractérisation de la poudre de titane utilisée : (a) diffractogramme X indexé avec la fiche PDF 00-044-1294, (b) analyse EDS, (c) et (d) images MEB.



(c)



(d)

FIGURE 2.2 – Caractérisation de la poudre de graphite utilisée : (a) diffractogramme X indexé avec la fiche PDF 00-056-0159, (b) analyse EDS, (c) et (d) images MEB.

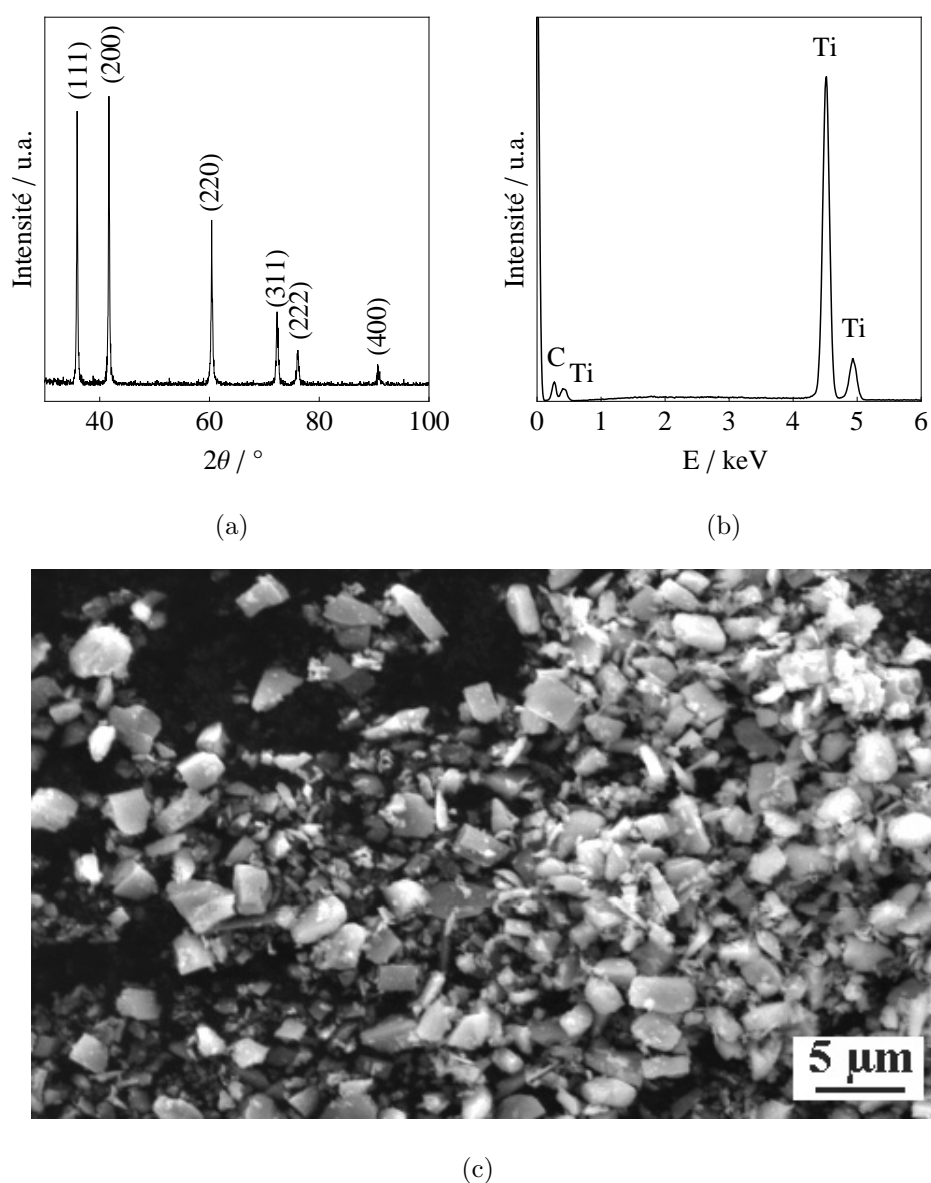


FIGURE 2.3 – Caractérisation de la poudre de carbure de titane utilisée : (a) diffractogramme X indexé avec la fiche PDF 00-032-1383, (b) analyse EDS et (c) image MEB.

Le mode de synthèse selon l'une ou l'autre de ces réactions est précisé dans le texte.

Les pourcentages massiques du titane, du graphite et du carbure de titane stœchiométrique correspondant à chaque composition et pour ces deux réactions sont reportés aux Tableaux 2.2 et 2.3.

x	1	0,90	0,80	0,70	0,65	0,60	0,55	0,50
Ti / %	80,0	81,4	83,2	85	86	86,9	87,9	88,9
C / %	20,0	18,6	16,8	15	14	13,1	12,1	11,1

Tableau 2.2 – Pourcentages massiques de titane et de carbone des mélanges de poudres selon l'équation (2.1).

x	1	0,90	0,80	0,70	0,65	0,60	0,55	0,50
Ti / %	0	91,7	83,3	74,4	69,9	65,2	60,5	55,6
TiC / %	100	8,3	16,7	25,6	30,1	34,8	39,5	44,4

Tableau 2.3 – Pourcentages massiques de titane et de carbure de titane des mélanges de poudres selon l'équation (2.2).

2.2 Les fours

2.2.1 Four de frittage naturel

Un four Nabertherm (modèle VHT 08/22 GR) est utilisé pour le frittage réactif du carbure de titane TiC_x et les traitements thermiques de recuit. Ce four possède un volume suffisant pour permettre le frittage réactif d'une quinzaine de pastilles à la fois. Les pastilles crues de 1,2 g environ sont formées grâce à une pression uniaxiale à froid de 186 MPa pendant 30 s dans un moule de 10 mm de diamètre en acier, sans aucun liant ni additif. Lors du traitement thermique, les pastilles sont déposées sur des plots de graphite recouvert d'une couche de nitrure de bore, isolant alors les pastilles du support en graphite. Le four est équipé d'un résistor en graphite et doit donc être utilisé sous vide ou sous atmosphère contrôlée d'argon pour éviter sa détérioration. Il permet d'assurer des traitements thermiques jusqu'à 2100°C. La composition de l'argon (Alphagaz 1, Air Liquide France) utilisé est présentée dans le Tableau 2.4. La mesure de la température est assurée par un pyromètre en visée sur une pièce en graphite à l'arrière du four.

Impureté	H ₂ O	O ₂	C _n H _n
Teneur / ppm	≤3	≤2	≤0,5

Tableau 2.4 – Teneur en impuretés dans l'argon utilisé.

2.2.2 Four de frittage sous charge (hot-pressing)

Un second four de frittage (La Physique Appliquée, France) permettant l'application d'une charge uniaxiale (Hot-pressing) est utilisé pour le frittage réactif du carbure de titane TiC_x sous balayage d'argon (Alphagaz 1). Il est aussi équipé d'un résistor en graphite et permet d'assurer des traitements thermiques jusqu'à $1700^\circ C$. Les mélanges de poudres correspondant à chaque composition sont introduits dans un moule en graphite (diamètre 15 mm) dont les parois sont recouvertes préalablement de nitrure de bore afin d'éviter une réaction entre les poudres et le graphite du moule. La charge uniaxiale appliquée par un piston en graphite sur le moule peut varier de 10 à 100 MPa. La mesure de la température est assurée par un pyromètre en visée sur le moule en graphite et par un thermocouple tungstène-rhénium situé au niveau du résistor.

2.3 Dépôts par pulvérisation cathodique magnétron

2.3.1 Généralités

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces céramiques font appel à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition). L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micrométrique ou submicrométrique. C'est la pulvérisation cathodique magnétron qui a été utilisée dans ce travail. Ce procédé sous vide, assisté par plasma, permet le dépôt de toutes sortes de matériaux en couches minces grâce à la condensation d'une vapeur issue d'une source solide (cible) sur un substrat [72]. Industriellement, ce procédé est utilisé par exemple pour des applications de métallisation en microélectronique (Cu, Au, Ta), de revêtements sur verre (TiO_2 , Cr_2O_3) ou pour couches dures (TiN, TiC, CrN, (Ti, Al)N, Ti(C,N) [73–77]).

La pulvérisation cathodique repose sur l'éjection des atomes à partir de la surface d'un matériau cible (cathode), lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Ces particules sont généralement les ions d'argon Ar^+ issus du plasma hors équilibre (mélange d'ions, de photons, et d'atomes) généré par un champ électrique établi

entre une anode et une cathode. Les ions Ar^+ sont créés dans le plasma et attirés par la cible, polarisée négativement (Fig.2.4). Ils sont accélérés par le champ électrique dans la gaine cathodique et acquièrent ainsi de l'énergie cinétique qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. L'énergie est transférée sous forme de quantité de mouvement aux atomes de la cible et de chaleur. Pour une énergie suffisante, supérieure au seuil de pulvérisation (énergie de l'ion incident minimale pour pulvériser un atome de la cible), des atomes sont éjectés au-dessus de la surface sous forme d'atomes ou de groupes d'atomes neutres avec une énergie moyenne de l'ordre de 10 eV [72]. Le taux de pulvérisation (nombre d'atomes expulsés/nombre d'ions incidents) dépend de la pression du gaz utilisé, de la tension de polarisation de la cible et des propriétés physico-chimiques du matériau bombardé.

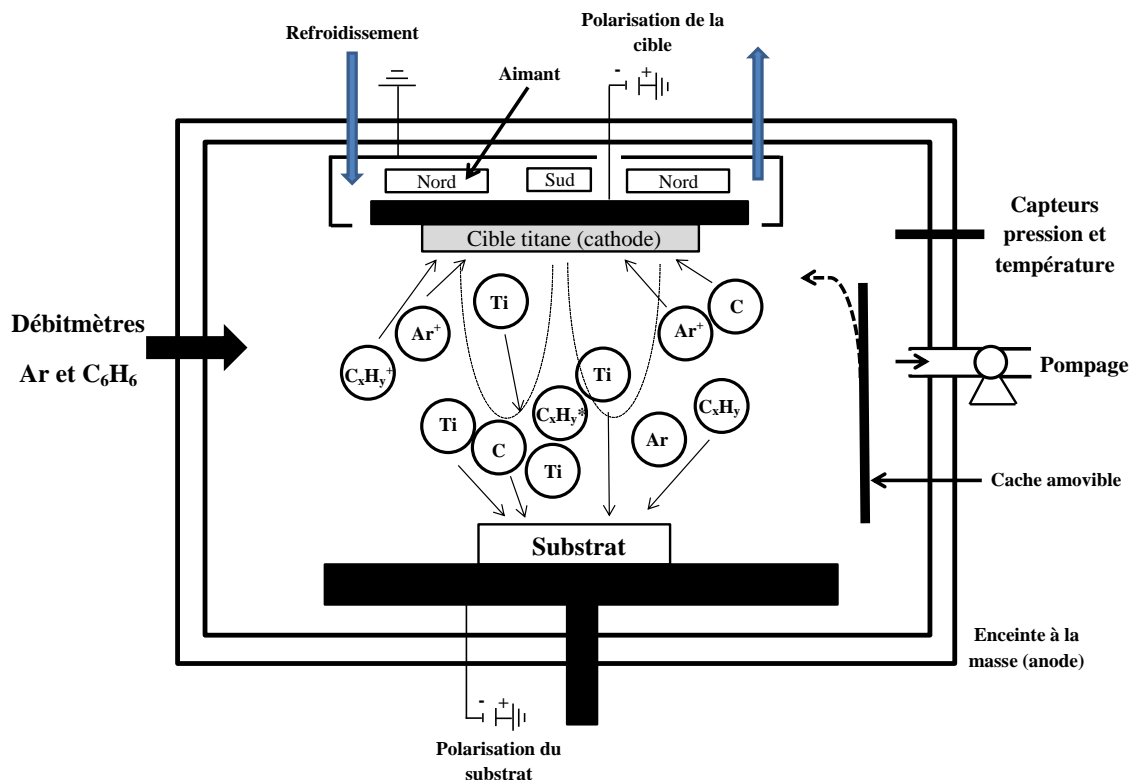


FIGURE 2.4 – Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique utilisée est dite magnétron. Ceci se justifie par la présence d'aimants permanents derrière la cible. Leur rôle est de piéger les électrons sur leur lignes de champ magnétique et ainsi d'accroître leur probabilité de rencontrer un atome d'argon dans le cadre d'une collision ionisante à proximité de la cible. L'utilisation d'un

magnétron conduit également à la diminution de la pression de travail et à une usure préférentielle de la cible mais surtout à une vitesse de dépôt accrue (de 15 à 30 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$).

En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple, le dépôt obtenu a la même composition chimique que la cible. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive, utilisée dans ce travail, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz réactif (C_6H_6) dans l'argon. L'insertion d'un gaz dans le plasma conduit à son excitation, son ionisation et sa dissociation lors de collisions électroniques. Les radicaux ou atomes issus de la décomposition de ces molécules sont très réactifs vis-à-vis des surfaces et en particulier la cible et la surface du substrat recevant le dépôt. Dans notre cas, une carburation de la cible progressive est attendue avec l'augmentation de la quantité d'hydrocarbure introduit. Les ions d' Ar^+ pulvérisent alors des atomes de Ti (de la cible) et de C (issus de l'hydrocarbure). Sur le substrat arrivent donc ces atomes issus de la pulvérisation, plus des radicaux provenant directement du plasma provoquant un enrichissement du dépôt en carbone et en hydrogène issu également de la dissociation de l'hydrocarbure. Des quantités d'hydrogène dans le film de 1 à 8 % atomiques peuvent être atteintes [78, 79]. L'application d'une polarisation supplémentaire du substrat (en mode continue ou pulsé correspondant à une tension périodique) permet d'attirer et d'accélérer des ions dont l'énergie a pour effet la densification des couches (augmentation locale de la température de surface et donc de la diffusion de surface associé à un effet de grenailage par les ions). Avant l'étape de dépôt, cette polarisation permet de parfaire la préparation de surface du substrat grâce à un décapage ionique. La présence d'un cache amovible placé entre la cible de titane et le substrat permet de contrôler avec précision les temps de dépôt.

2.3.2 Protocoles expérimentaux

Les dépôts ont été réalisés avec la machine PVD TSD 400 conçu par Hydromécanique et Frottement (Andrézieux-Bouthéon, France) et aimablement mise à disposition par le Centre d'Ingénierie en Traitements et Revêtements de surface Avancés (CITRA). Elle est constituée d'un générateur continu, réglé en puissance sur la cathode (dimensions :

450 × 175 × 8 mm) et d'un générateur régulé ou pulsé en tension sur le porte substrat. Pour la réalisation des dépôts, l'argon de type Alphagaz 1 (cf. Tableau 2.4) a été utilisé. La composition du benzène, C₆H₆, produit par Riedel-de Haën (Allemagne) est donnée Tableau 2.5.

Impureté	H ₂ O	HCl	NH ₃
Teneur / ppm	30	0,4	0,2

Tableau 2.5 – Teneur en impuretés du benzène utilisé.

Le choix de l'utilisation du benzène se justifie du fait de sa disponibilité et de sa plus grande pureté comparée à celle d'autres gaz comme l'acétylène (C₂H₂) ou le propane (C₃H₈).

Pour le contrôle du procédé, la spectroscopie optique a été utilisée. Les spectres d'émission optique du plasma (dus à la désexcitation d'espèces excitées dans la phase vapeur) en fonction du débit de benzène ont été recueillis par un spectromètre portable Avantes Avaspec-3648 équipé d'un réseau de 600 traits/mm et d'une fente d'entrée de 10 μm. La plage de longueur sur laquelle les signaux lumineux sont recueillis s'étend de 240 à 760 nm avec une résolution spectrale d'environ 0,25 nm. Ces spectres ont été réalisés avec un temps d'acquisition de 10 s pour un débit d'argon fixé à 25 sccm et une puissance constante appliquée à la cible de 10 kW (conditions de réalisation du dépôt).

Pour les mesures de diffraction X, les substrats utilisés sont des plots d'acier C38 ou 40E (diamètre 25 mm) polis miroir au papier SiC (grade 180 à 4000) et nettoyés à l'éthanol et acétone. Ce choix de substrat se justifie par le fait que ses pics de diffraction X n'interfèrent pas avec ceux du carbure de titane.

Pour les mesures électrochimiques, les dépôts ont été réalisés sur des substrats de 10 mm de diamètre en carbure de titane TiC polis miroir, grâce à des suspensions diamantées dont la plus fine est à 1 μm. Ces plots ont été obtenus par frittage naturel de la poudre commerciale décrite §2.1.1 à 2100°C pendant 3,5 h sous argon. Il a été vérifié que l'insertion d'hydrogène était impossible dans le carbure de titane stœchiométrique

contrairement à l'acier, et donc les substrats de TiC ne perturbent pas les mesures électrochimiques ultérieures.

Pour la réalisation des dépôts, l'enceinte est mise sous vide secondaire à $P = 1.10^{-4}$ - 7.10^{-4} Pa. La distance entre la cible et le substrat est de 12 cm. Le substrat est alors chauffé à 130°C pendant 1,5 heure pour désorber et éliminer les contaminants (O_2 , H_2O , ...). La cible utilisée est du titane pur à 99,35 % dont les impuretés totales sont données Tableau 2.6. Un décapage de la cible et du substrat (-300 V en mode pulsé) sont réalisés avec un débit d'argon de 90 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute) pendant 5 et 10 minutes respectivement, la vapeur se condensant alors sur le cache amovible.

Impureté	C	Fe	H	N	O
Teneur / %	$\leq 0,1$	$\leq 0,3$	$\leq 0,015$	$\leq 0,03$	$\leq 0,20$

Tableau 2.6 – Teneur en impuretés de la cible en titane utilisée.

Pour chaque débit de benzène injecté, le temps de dépôt est de 10 minutes. Pendant celui-ci, la puissance constante appliquée à la cible est de 10 kW et le substrat est polarisé à -75 V en continu. Le débit d'argon est fixé à 25 sccm correspondant à une pression de 3.10^{-1} Pa. Le substrat atteint une température comprise entre 70 et 100°C. Un marquage au feutre de la surface du substrat permet une mesure postérieure de l'épaisseur du dépôt par un profilomètre (décrit au §2.4.4).

2.4 Techniques de caractérisation

2.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les études par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre D5000 de marque Siemens, à géométrie Bragg-Brentano, muni d'une anticathode de cuivre (raies $CuK_{\alpha 1,2}$). Il fonctionne avec une tension de 40 kV pour une intensité de 30 mA et un monochromateur arrière élimine la raie K_{β} du cuivre et une éventuelle fluorescence. Les mesures de DRX ont généralement été réalisées pour des valeurs d'angles 2θ comprises entre 30 ° et 100 °, avec un pas de 0,07 ° et un temps d'exposition de 1,4 s par pas.

Le deuxième diffractomètre utilisé est un diffractomètre Brucker D8. Il possède également une géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ ; il est aussi muni d'une anticathode de cuivre. Un monochromateur avant en germanium (111) permet d'éliminer les radiations $K_{\alpha 2}$ et K_{β} du cuivre. Les mesures ont généralement été réalisées pour des valeurs d'angles 2θ comprises entre 15° et 110° , avec un pas de $0,015^\circ$ et un temps d'exposition de 1 s par pas.

Les diffractogrammes X obtenus peuvent être comparés aux fiches PDF (Powder Diffraction File) grâce au logiciel DIFFRAC+ EVA (Bruker AXS, USA). Les paramètres de maille ont été calculés à l'aide du logiciel TOPAS [80]. L'ajustement des profils de pics a été obtenu à l'aide du logiciel Peakoc [81] en utilisant la fonction lorentzienne $L(x)$. $L(x)$ est définie par l'équation :

$$L(x) = I \times \left(\frac{\Gamma^2}{(x - x_0)^2 + \Gamma^2} \right) \quad (2.3)$$

où I représente l'intensité du pic, Γ sa largeur à mi hauteur et x_0 la position de son maximum.

Sauf indication contraire, les diagrammes de diffractions X présentés ont été réalisés avec le diffractomètre Brucker D8 (en utilisant donc la raie $\text{CuK}_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $1,5406 \cdot 10^{-10}$ m).

2.4.2 Microscopie électronique et optique

Les images ont été acquises sur un microscope électronique à balayage (MEB) XL30 de marque Philips travaillant sous une tension d'accélération de 20 kV. Les micrographies présentées sont des clichés obtenus en mode électrons secondaires. Le microscope est équipé d'un dispositif d'analyse chimique par EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) de marque Oxford ISIS 300 (Oxford Instruments INCA, Royaume-Uni). Un microscope optique (Nikon Eclipse LV100, Japon) a aussi été utilisé.

2.4.3 Pycnométrie à hélium

La densité des matériaux frittés est déterminée par l'intermédiaire d'un pycomètre à hélium Micromeritics accuPyc II 1340. Les valeurs fournies dans le texte sont la moyenne de cinq mesures successives.

2.4.4 Profilomètre et rugosimètre

L'épaisseur des couches de carbure TiC_x obtenues par pulvérisation cathodique magnétron a été mesurée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK 6M. Cet appareil a aussi été utilisé pour mesurer la rugosité. Les valeurs reportées sont la moyenne de cinq mesures successives.

2.4.5 Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante (25°C), dans une cellule classique à trois électrodes (Fig.2.5). Dans ce montage, le courant passe entre l'électrode de travail (WE pour Working Electrode) et une contre-électrode (CE).

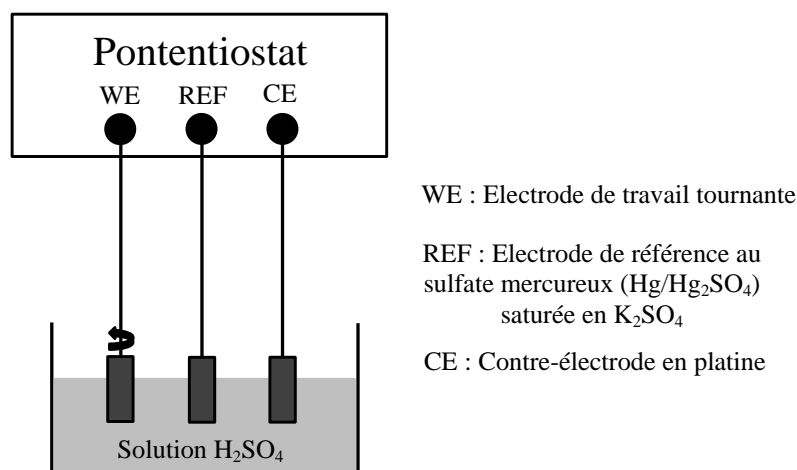


FIGURE 2.5 – Schéma de la cellule à trois électrodes utilisée pour les mesures électrochimiques.

Le matériau de la contre-électrode (platine) est choisi de manière à ce que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail. La différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est contrôlée par un potentiostat Autolab, modèle PGSTAT30 piloté par les logiciels GPES et FRA 4.9 (EcoChemie, Pays-Bas). L'électrode de référence (REF) est une électrode au sulfate mercurieux ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) saturée en K_2SO_4 . Les potentiels ont été réajustés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), de la manière suivante : $E_{ENH} = E + 0,6513 \text{ V}$. La contre-électrode est un disque de 10 mm de diamètre et l'électrode de travail est constituée de l'échantillon à caractériser (carbure), placé dans un embout porte-échantillon en Téflon (Radiometer-Analytical, France), avec une surface active de $0,283 \text{ cm}^2$. L'électrode de travail est montée sur un système d'électrode tournante EDI 101 (Radiometer-Analytical, France) pouvant aller jusqu'à $2000 \text{ tours.min}^{-1}$, dont le rôle est d'assurer un bon transport de matière en solution au voisinage de l'électrode (travail en régime stationnaire obtenu par convection forcée). En effet, la diffusion seule ne peut permettre de renouveler le voisinage de l'électrode de travail en espèce électroactive (H^+) suffisamment rapidement pour que s'établisse un régime stationnaire (néanmoins travailler à concentration élevée permet de palier à ce problème). L'argon utilisé pour le dégazage de l'oxygène dans certaines manipulations est de type Alphagaz 1 (cf. Tableau 2.4).

Les tests électrochimiques ont été réalisés par voltampérométrie cyclique, méthode basée sur la mesure du courant (dû à des réactions d'oxydo-réduction) résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} choisies arbitrairement. La programmation en potentiel est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$ comme l'illustre la Fig.2.6. Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme.

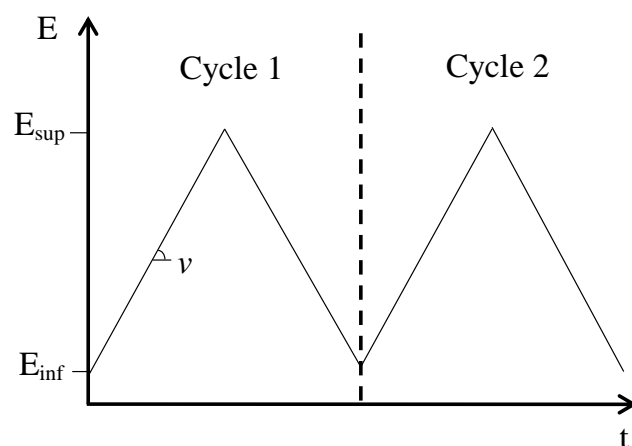


FIGURE 2.6 – Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique.

Pour les mesures électrochimiques, une attention toute particulière a été portée sur le polissage. Les mesures étant dépendantes de la surface étudiée, les échantillons ont été polis miroir grâce à différentes suspensions diamantées dont la plus fine est à $1 \mu\text{m}$ afin d'obtenir une rugosité minimale (rugosité moyenne mesurée $R_a = 90 \text{ nm}$ et totale $R_t = 380 \text{ nm}$). Concernant les couches minces obtenues par PVD, le polissage est impossible du fait de leur très faible épaisseur. Cependant, la rugosité de ces couches est faible du fait d'un dépôt en phase vapeur sur un substrat poli (rugosité moyenne $R_a = 60 \text{ nm}$ et totale $R_t = 850 \text{ nm}$).

Chapitre 3 :

**Insertion électrochimique
d'hydrogène dans le carbure TiC_x
obtenu par frittage sous charge**

Il a été démontré par Gringoz *et al.* que le carbure de titane sous-stœchiométrique de formule $\text{TiC}_{0,60}$ obtenu par frittage réactif sous charge est capable d'insérer électrochimiquement de l'hydrogène à température ambiante, atteignant une capacité de 2,9 % massique [3]. Il a également été établi que la composition $\text{TiC}_{0,90}$ étant trop proche de la stœchiométrie ne permet pas l'insertion d'hydrogène. Ainsi, la conclusion de cette première étude de « balayage » est que l'insertion d'hydrogène est liée à la stœchiométrie en carbone.

Dans ce chapitre, il s'agit d'approfondir ce premier test de faisabilité en se reposant d'abord sur la formulation $\text{TiC}_{0,60}$ puis en étudiant d'autres compositions.

3.1 Etude de la synthèse du carbure par frittage réactif

Pour la synthèse du carbure de titane sous-stœchiométrique TiC_x par frittage réactif sous charge, les échantillons ont été élaborés directement par mélanges de poudre de titane et de graphite selon la réaction suivante :



Dans un premier temps, la synthèse sous charge du carbure a été optimisée en affinant les cycles thermiques et d'application de la charge. Pour cela, la composition $\text{TiC}_{0,60}$ a été choisie pour les raisons expliquées plus haut.

Dans un second temps, en s'appuyant sur ces résultats, des carbures de différentes compositions ont été préparés et destinés à l'étude électrochimique.

3.1.1 Optimisation de la synthèse du carbure

Le programme en température utilisé pour l'optimisation du frittage sous charge a été morcelé de façon à suivre pas à pas la formation du carbure à l'aide de la diffraction des rayons X. Les différents programmes en température utilisés sont présentés en Fig.3.1 pour une charge appliquée de 40 MPa. Les programmes correspondent à (a) 1100°C sans charge (b) 1100°C avec 10 min de charge (c) 1350°C avec 26 min de charge (d) 1600°C avec 43 min de charge, (e) 1650°C 93 min de charge (f) 1700°C avec 143 min de charge. Les programmes (g), (h), (i) et (j) consistent à faire varier le temps de palier de 1 à 3,5 h à 1700°C.

La température de 1100°C des programmes (a) et (b) correspond à la température à laquelle la charge de 40 MPa peut être appliquée sans risque de casser le moule en graphite. La température de 1350°C constitue une température intermédiaire entre 1100°C et 1600°C du programme (d) inférieure à la température de fusion du titane (i.e. 1668°C). Par la suite, le programme (e) à 1650°C fait office de point entre 1600°C et 1700°C du programme (f), température maximale autorisée par le four. Pour finir, l'influence du temps de palier à cette température maximale a été testée au travers des programmes (g), (h), (i) et (j).

Dès 1100°C, les pics de diffraction correspondant au carbure de titane sont visibles sur les pièces frittées mais il reste beaucoup de titane et de carbone (Fig.3.2.a). L'application de la charge de 40 MPa favorise nettement la formation du carbure qui se traduit par l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction et s'accompagne logiquement de la diminution des pics de diffraction du titane et du graphite (Fig.3.2.b). Si on augmente la température à 1350°C, en maintenant la charge (cycle de la Fig.3.1.c), l'avancement de la synthèse est relativement sensible (Fig.3.2.c). Une image MEB de la microstructure, obtenue par fracture, pour les programmes (a) et (c) est présentée à la Fig.3.2.d et Fig.3.2.e respectivement. La micrographie de la Fig.3.2.d montre que le matériau est très poreux à 1100°C avant l'application de la charge. A 1350°C (Fig.3.2.e), des grains du carbure de taille estimée à 8 μm apparaissent.

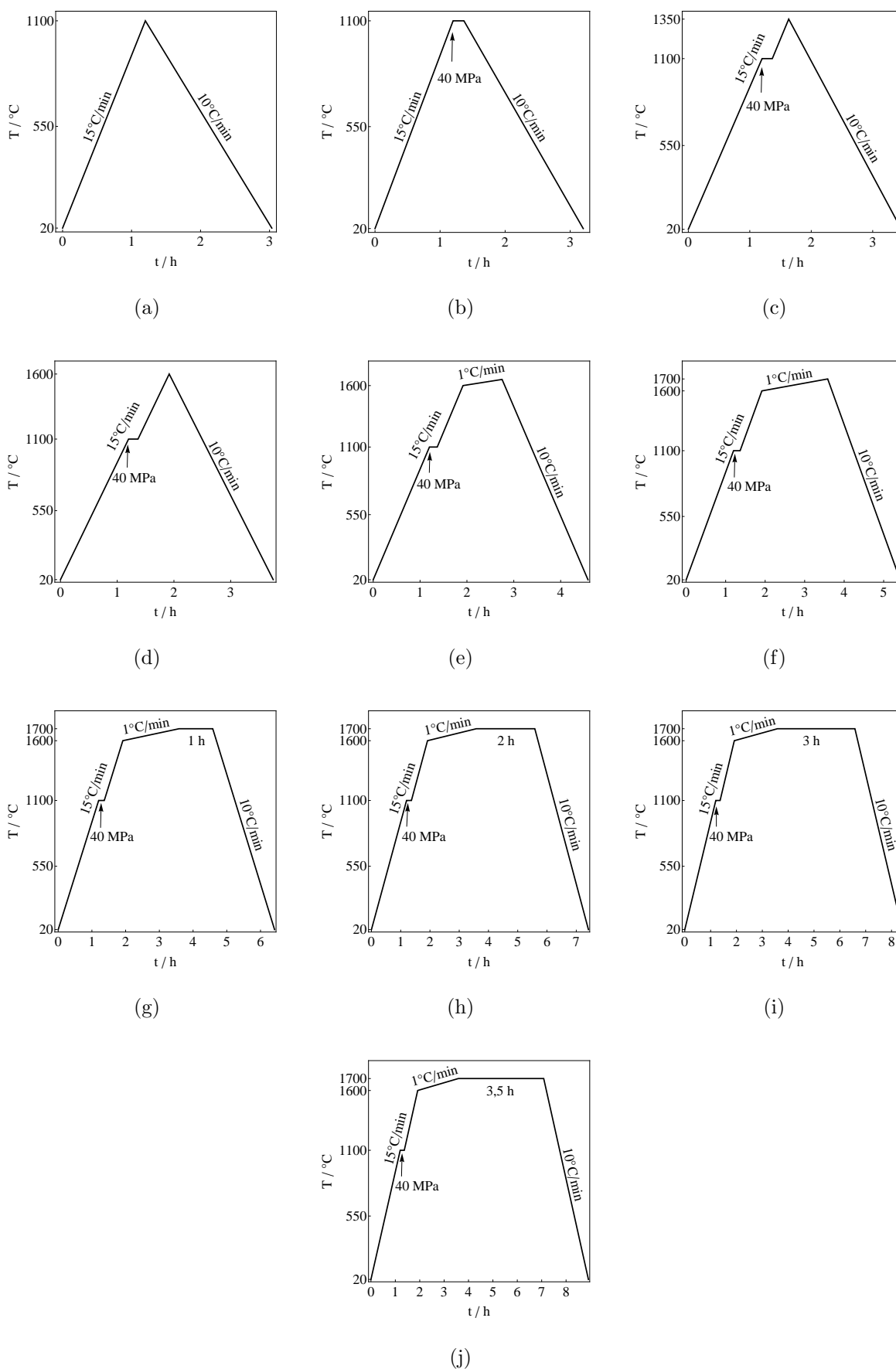


FIGURE 3.1 – Programmes en température utilisés pour étudier la réactivité Ti-C lors du frittage de $TiC_{0,60}$.

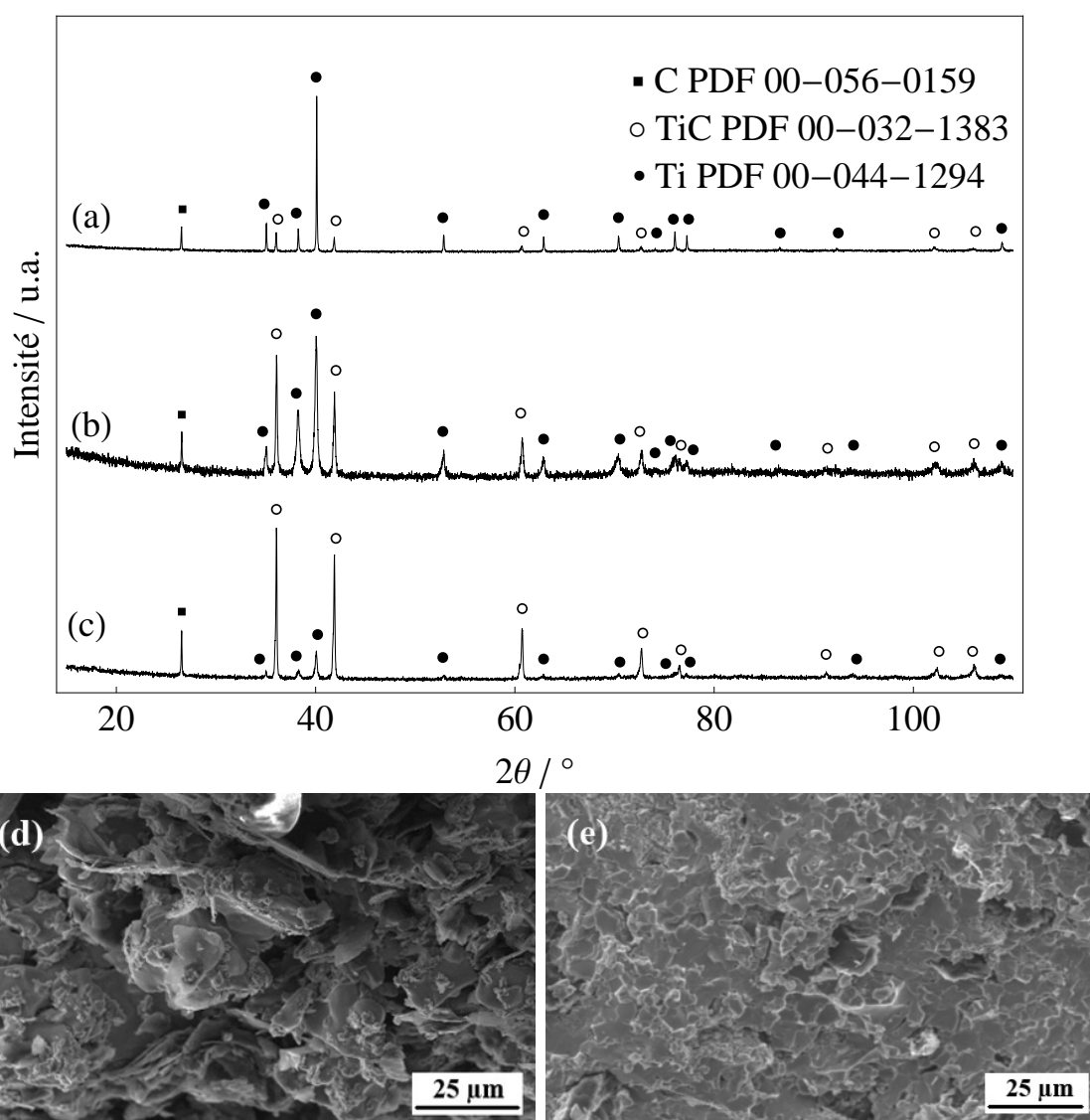


FIGURE 3.2 – Diffractogramme X pour (a) 1100°C sans pression (b) 1100°C (10 min de pression) (c) 1350°C (26 min de pression). Image MEB pour (d) 1100°C sans pression et (e) 1350°C.

Avec le cycle de la Fig.3.1.d qui implique une température de 1600°C et 43 min de charge, seuls les pics du carbure de titane demeurent, les pics du titane et graphite n'étant plus visibles sur la Fig.3.3.a. Cependant, les Fig.3.3.b et Fig.3.3.c qui se concentrent sur les pics (220) et (222), montrent que ces pics sont composés de plusieurs pics, attribués à une distribution en composition avec plusieurs stoechiométries TiC_x .

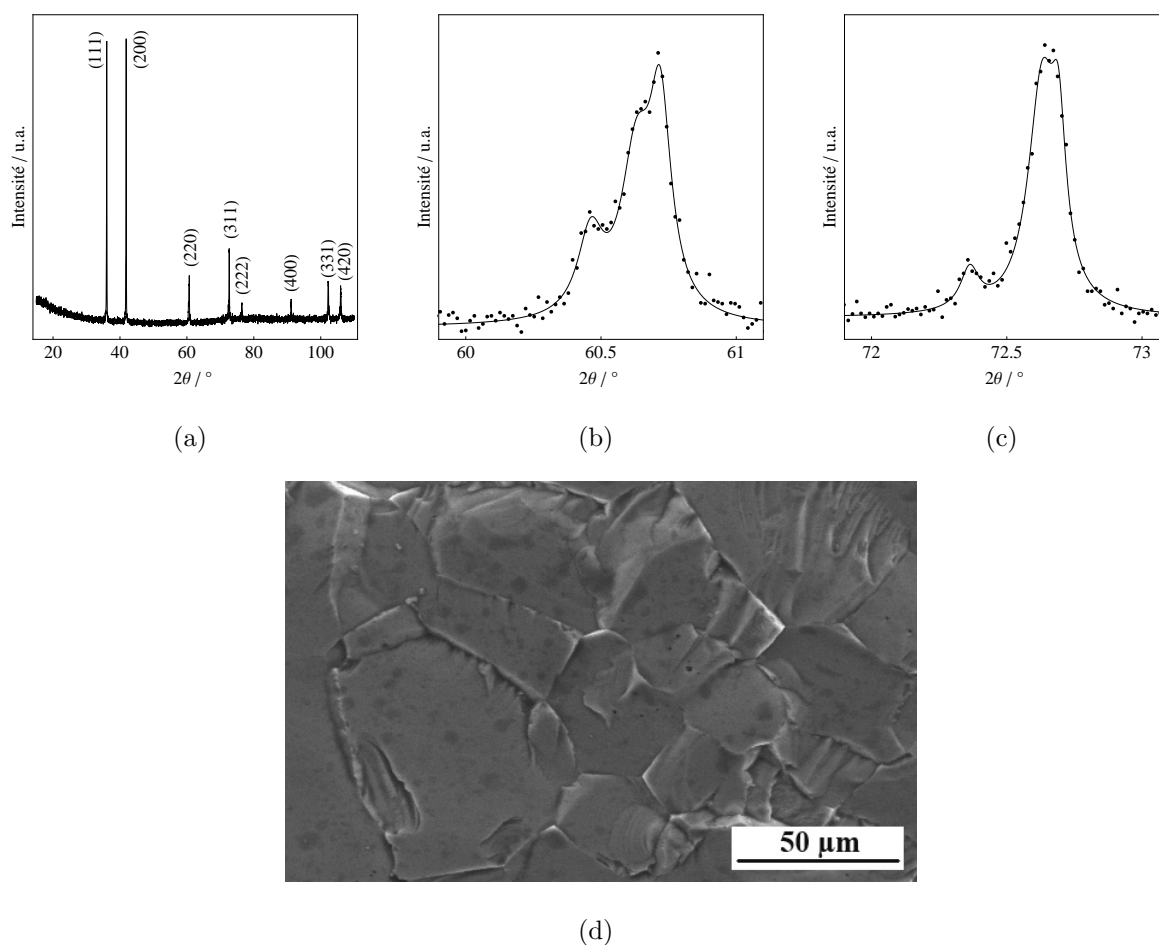


FIGURE 3.3 – (a) Diffractogramme X pour 1600°C (43 min de pression) (b) zoom sur le pic (220) (c) zoom sur le pic (222) et (d) image MEB.

L'ajustement des profils de pics obtenu est représenté par le trait plein des Fig.3.3.b et Fig.3.3.c, les points correspondant aux données expérimentales. A ce stade du frittage, le carbure formé n'est donc pas encore homogène. La microstructure obtenue par fracture est présentée Fig.3.3.d. La micrographie montre un matériau assez dense présentant quelques pores fermés et une taille de grains estimée à environ 25 μm .

La Fig.3.4.a montre le diffractogramme X obtenu pour le programme de la Fig.3.1.e soit à 1650°C de température maximale et 93 min de charge à 40 MPa. Comme précédemment, les Fig.3.4.b et Fig.3.4.c qui focalisent sur les pics (220) et (222) et où les points correspondent aux données expérimentales et les lignes aux ajustements des profils de pic, montrent une composition plus homogène que la précédente, mais avec toujours plusieurs compositions. La Fig.3.4.d révèle que la taille des grains est de l'ordre de 50 μm indiquant ainsi un grossissement durant la synthèse.

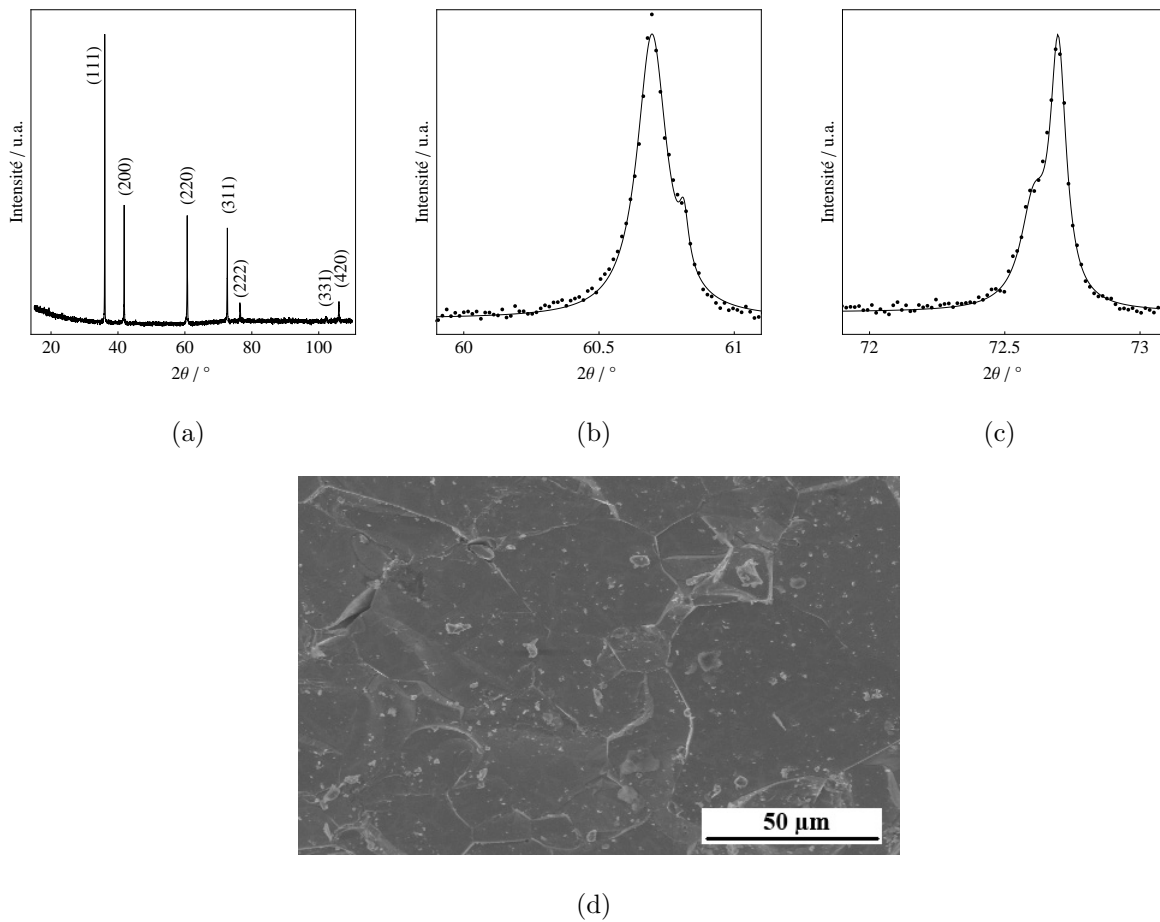


FIGURE 3.4 – (a) Diffractogramme X pour 1650°C (93 min de pression) (b) zoom sur le pic (220) (c) zoom sur le pic (222) et (d) image MEB.

La Fig.3.5.a montre le diffractogramme X obtenu pour le programme en température et pression de la Fig.3.1.f qui atteint 1700°C et 143 min sous 40 MPa de charge. Les Fig.3.5.b et Fig.3.5.c montrent que les pics à $2\theta \approx 60^\circ$ et 72° sont constitués d'un seul pic qui correspond à la stœchiométrie recherchée $\text{TiC}_{0,60}$ déterminée sur la base du paramètre de maille calculé par le logiciel TOPAS et d'après [54] (cf. Fig.1.6). De plus, un pic supplémentaire à $2\theta \approx 18^\circ$ est apparu (voir l'encart de la Fig.3.5.a) caractéristique de la phase ordonnée $\text{Fd}\bar{3}m$ (fiches PDF 01-070-9258 en annexe 3). La Fig.3.5.d met en évidence un carbure très dense dont la taille des grains est de 50 μm environ.

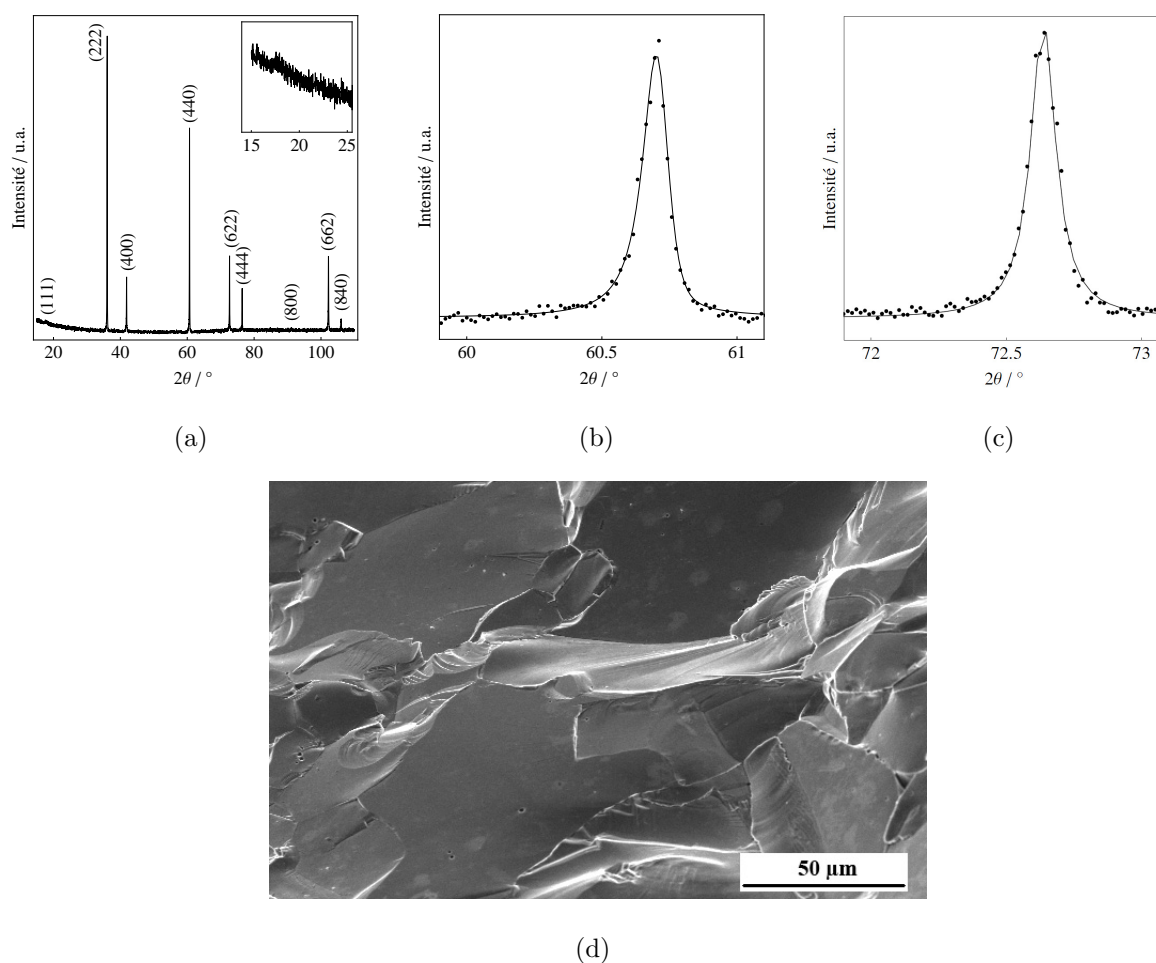


FIGURE 3.5 – (a) Diffractogramme X pour $1700^{\circ}C$ (143 min de pression) (b) zoom sur le pic à $2\theta \approx 60,6^{\circ}$ (c) zoom sur le pic à $2\theta \approx 72,6^{\circ}$ et (d) image MEB.

Pour les programmes en température (Fig.3.1.g, h, i et j), les diffractogrammes X (non présentés) sont identiques à celui de la Fig.3.5.a.

La Fig.3.6 présente les taux de densification pour différentes températures et temps de maintien sous la pression de 40 MPa, mesurés par pycnométrie à hélium, dont certaines sont très proches de 100 %. A partir de ces résultats, on en déduit qu'il est inutile de prolonger la durée de maintien en charge au-delà de 3,5 h environ et les conditions de température et de pression pour préparer les frittés sont choisies à $1700^{\circ}C$ et 40 MPa.

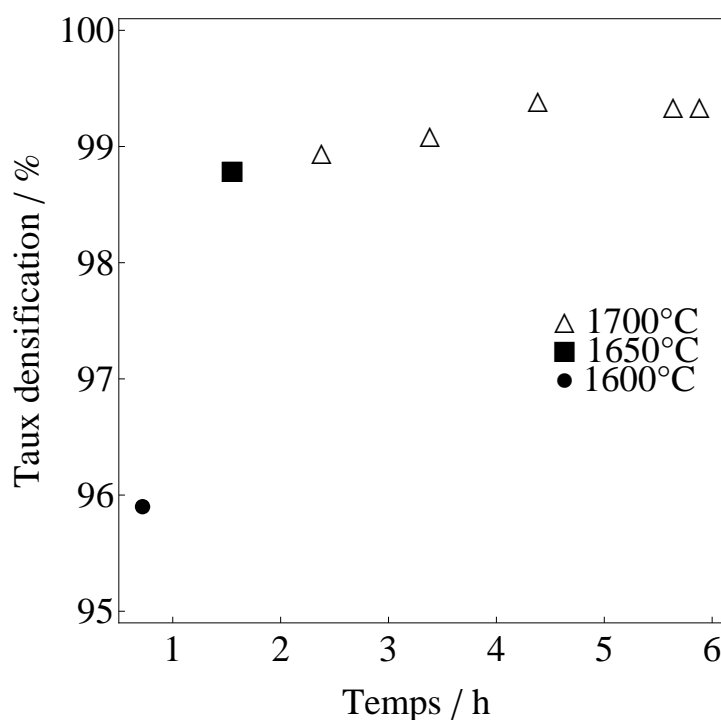


FIGURE 3.6 – Taux de densification au cours du frittage à différentes températures et en fonction du temps de maintien de la charge (40 MPa).

3.1.2 Préparation d'échantillons denses de différentes compositions

Les compositions visées ici sont TiC_x avec $x = 1,00 ; 0,90 ; 0,80 ; 0,70 ; 0,65 ; 0,60 ; 0,55$ et $0,50$. Le cycle de température et de pression appliqué sous balayage d'argon (Alphagaz 1) est directement issu de l'étude précédente (Fig.3.1.j) et consiste en une première rampe de l'ambiante à $1100^{\circ}C$, à une vitesse de $15^{\circ}C.min^{-1}$, température à laquelle on applique la charge uniaxiale à 40 MPa. Après un palier de 10 min suit un segment de $1100^{\circ}C$ à $1600^{\circ}C$ à une vitesse de $15^{\circ}C.min^{-1}$ et enfin une montée lente à $1^{\circ}C.min^{-1}$ jusqu'à $1700^{\circ}C$, qui permet d'éviter une surtempérature susceptible d'entraîner la fusion du titane n'ayant pas encore réagi (température de fusion du titane = $1668^{\circ}C$). Un palier de 3,5 h à $1700^{\circ}C$ est ensuite réalisé, et, pour finir le refroidissement est effectué à une vitesse de $10^{\circ}C.min^{-1}$ sans application de la charge.

Concernant la diffraction des rayons X, on note que les diffractogrammes présentent toujours les mêmes allures que celle présentée à la Fig.3.5.a à l'exception du pic à $2\theta = 18^\circ$ qui n'est plus visible aux compositions TiC_x pour $x \geq 0,70$.

L'évolution du paramètre de maille en fonction de la stœchiométrie est présentée Fig.3.7 pour le procédé Ti + C. Les valeurs rapportées, pour x inférieur à 0,70, correspondent à des valeurs de paramètre de maille basiques a_0 obtenues par $a_0 = \frac{a_{F\bar{d}3m}}{2}$. Pour $x \geq 0,70$, les paramètres de maille sont ceux d'une structure cubique simple $Fm\bar{3}m$.

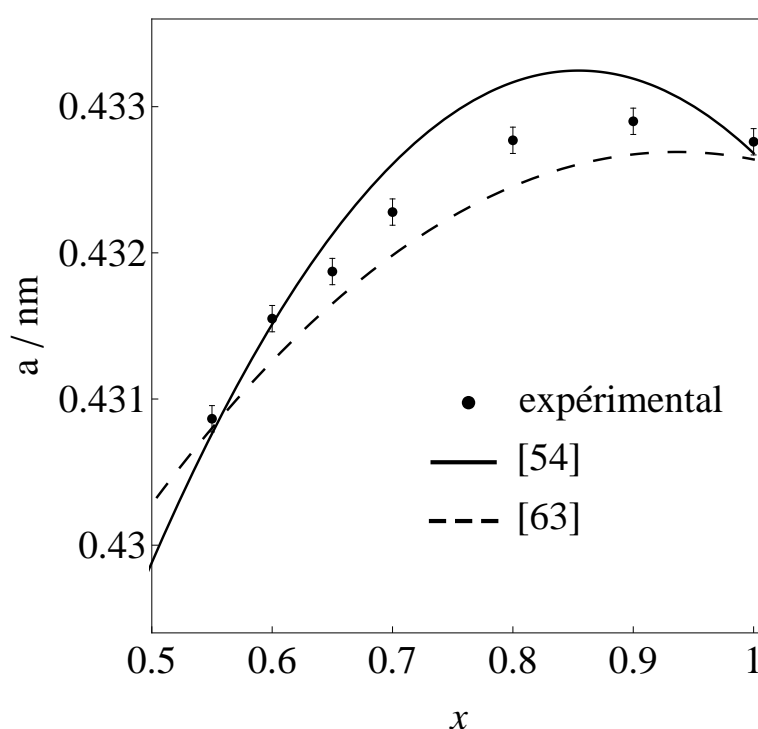


FIGURE 3.7 – Evolution du paramètre de maille de TiC_x obtenu par frittage sous charge en fonction de la teneur en carbone, comparée aux données de la Littérature.

Le carbure de composition $\text{TiC}_{0,5}$ n'a jamais été obtenu pur, ce qui confirme les résultats de la littérature [59]. En effet, comme le montre la Fig.3.8, le pic de diffraction (101) de la phase Ti hexagonale (PDF 00-044-1294) est toujours visible ce qui prouve que le titane métal coexiste avec le carbure de composition $\text{TiC}_{0,55}$.

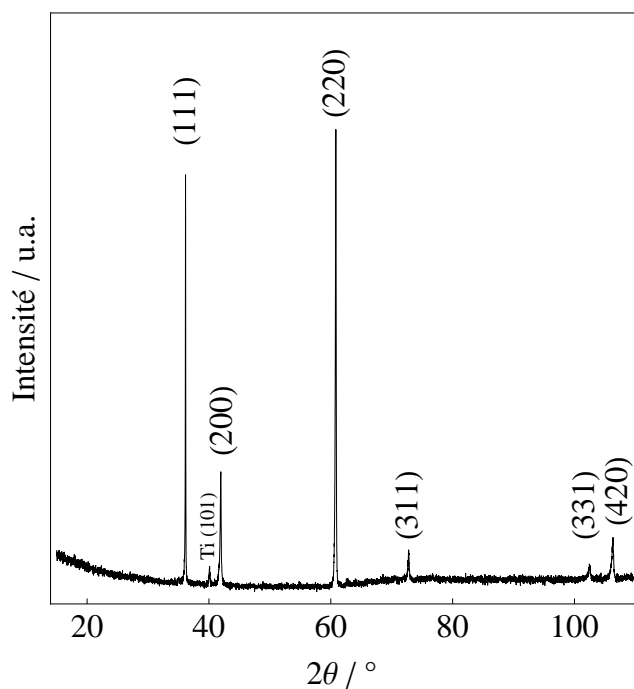
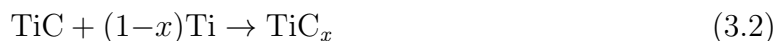


FIGURE 3.8 – Diffractogramme X de $\text{TiC}_{0,50}$ obtenu sous charge à partir des poudres Ti et C.

Un second mode d'élaboration par frittage réactif sous charge a été testé en partant de mélanges de poudres de Ti et TiC suivant la réaction :



avec des proportions visant à obtenir la composition $\text{TiC}_{0,60}$.

La Fig.3.9 montre que le diffractogramme est semblable à celui de la Fig.3.5.a, seules les intensités des pics variant, en raison d'orientations préférentielles qui ne sont pas significatives, les mesures étant réalisées sur les matériaux massifs et non sur une poudre. Le paramètre de maille est de $0.43149 \pm 5 \times 10^{-5}$ nm ce qui confirme la composition $\text{TiC}_{0,60}$ [54]. L'élaboration de TiC_x peut donc indifféremment se faire sous charge selon les deux procédés, à partir des poudres Ti + C ou Ti + TiC.

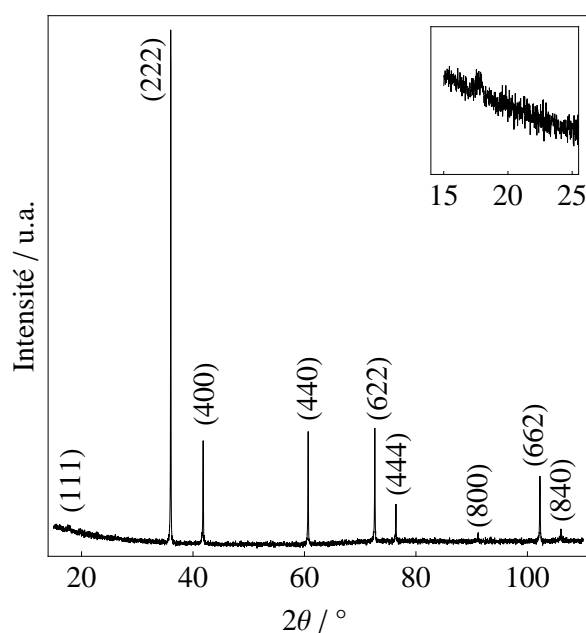


FIGURE 3.9 – Diffractogramme X de $\text{TiC}_{0,60}$ obtenu sous charge à partir des poudres TiC et Ti .

Le frittage sous charge permet ainsi d'obtenir des échantillons très denses pour les deux méthodes utilisées, le taux de densification (déterminé par pycnométrie à hélium) atteignant 99 % quelle que soit la stoechiométrie. Les observations en fracture présentées en Fig.3.10.a et Fig.3.10.b à titre d'illustration montrent des grains homogènes avec une taille de l'ordre de $50 \mu\text{m}$ ce qui témoigne d'une très importante croissance cristalline, la taille des particules de titane ne dépassant pas $10 \mu\text{m}$.

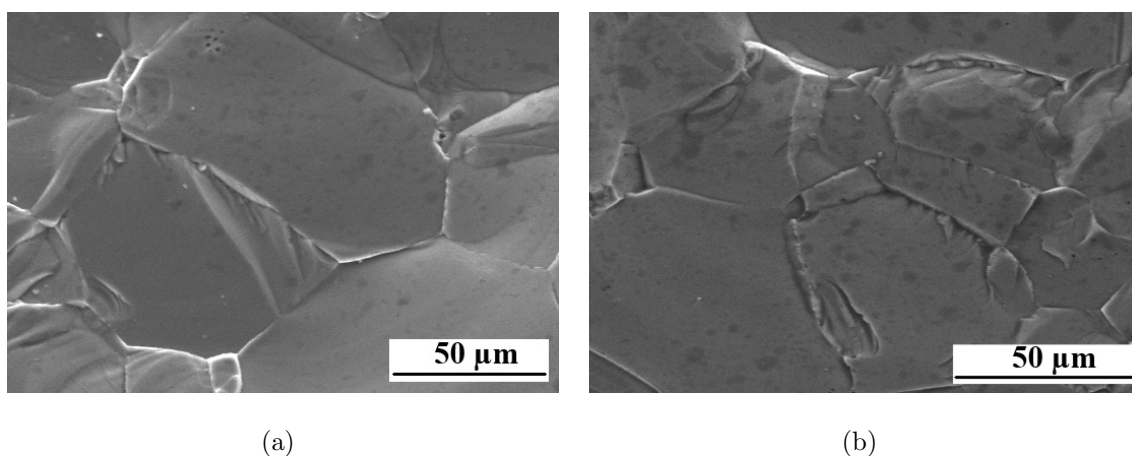


FIGURE 3.10 – Microstructure de $\text{TiC}_{0,60}$ fritté sous charge à partir de (a) $\text{Ti} + \text{C}$ et (b) $\text{TiC} + \text{Ti}$.

3.2 Etude électrochimique

3.2.1 Conditions expérimentales

L'insertion d'hydrogène a été testée par voltammétrie cyclique et par électrolyse. L'électrolyte utilisé ici est une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à une concentration de 1 mol.L^{-1} . Toutes les manipulations ont été effectuées après un balayage d'argon d'une dizaine de minutes, maintenu lors des mesures. La vitesse de rotation de l'électrode de travail est définie à $2000 \text{ tours.min}^{-1}$.

3.2.2 Résultats expérimentaux

On a utilisé principalement les échantillons préparés à partir de mélanges de titane et de carbone, mais on a également testé les pastilles issues de la synthèse par la voie du carbure stœchiométrique additionné de titane.

La Fig.3.11 montre le voltampérogramme cyclique de $\text{TiC}_{0,60}$ obtenu par frittage sous charge. Celui a été enregistré entre $-0,5$ et $+0,37 \text{ V/SHE}$ et à une vitesse de balayage en potentiel de 25 mV.s^{-1} , avant tout traitement électrochimique du matériau (le matériau a été poli, puis directement analysé électrochimiquement). Le courant mesuré est faible ($25 \mu\text{A.cm}^{-2}$) entre $-0,4$ et $+0,37 \text{ V/SHE}$, signe qu'aucune oxydation ni réduction n'a lieu dans cette plage de potentiel. A de forts potentiels négatifs, le courant mesuré correspond à la réduction de la solution, à savoir la réaction de dégagement d'hydrogène :



Pour les autres stœchiométries du carbure TiC_x (i.e. 1,00 ; 0,90 ; 0,80 ; 0,70 ; 0,65 et 0,55), la forme des voltampérogrammes cycliques est inchangée.

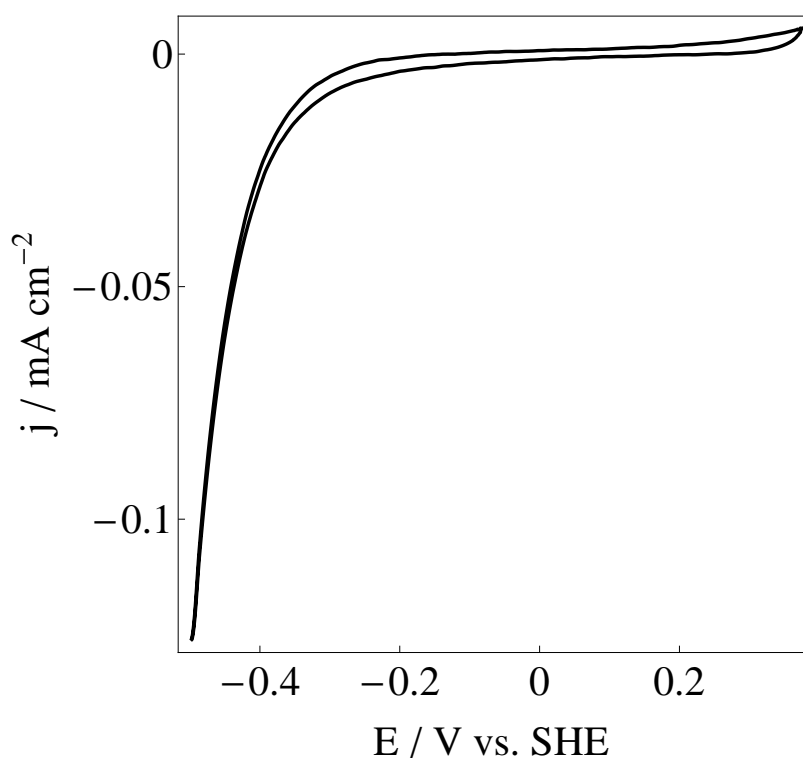


FIGURE 3.11 – Voltampérogramme cyclique de $\text{TiC}_{0,60}$ obtenu par frittage sous charge (balayage de 25 mV.s^{-1}).

Une électrolyse cathodique est ensuite appliquée à un potentiel fixe négatif, $E = -1,4 \text{ V/SHE}$ durant 900 s , pour « charger » le matériau en hydrogène. Les courants mesurés pour les différentes compositions en carbone lors de ces électrolyses sont présentés à la Fig.3.12. Les courants mesurés dépendent de la stœchiométrie du carbure. En effet, pour les compositions $x = 1,00; 0,90; 0,80$ et $0,70$, le courant mesuré a une forme de plateau dont la valeur moyenne est d'environ -5 mA.cm^{-2} . Ce courant constant au cours du temps correspond à la réaction de dégagement d'hydrogène décrite plus haut. Pour des stœchiométrie plus faibles, les courants mesurés ne sont plus constants mais diminuent avec le temps pour atteindre $-15, -33$ et -45 mA.cm^{-2} pour $x = 0,65; 0,60$ et $0,55$ respectivement au bout de 900 s . Ces courants mesurés correspondent à deux phénomènes couplés, la réaction de dégagement d'hydrogène et la réaction d'insertion d'hydrogène selon un mécanisme qui sera présenté au §.4.3.1.

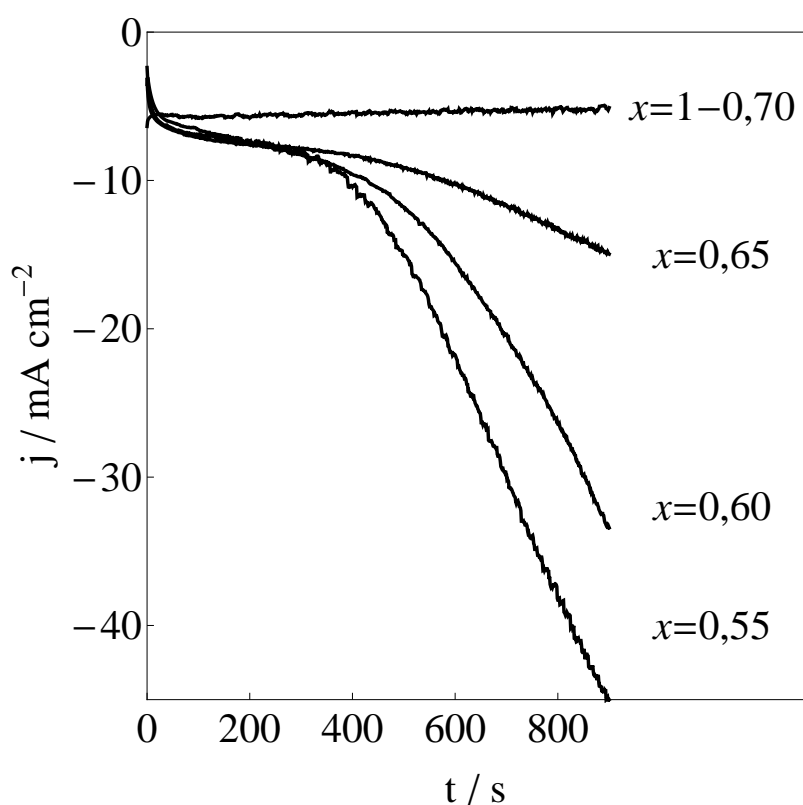
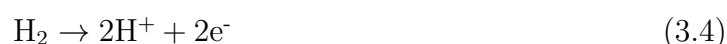


FIGURE 3.12 – Courant mesuré pendant une électrolyse à potentiel fixe du carbure sous-stœchiométrique TiC_x ($E = -1,4 \text{ V/SHE}$).

La Fig.3.13 montre les voltampérogrammes cycliques après électrolyse. Il s'agit de tester la « désinsertion » de l'hydrogène selon la réaction :



Lors du balayage en potentiel vers des valeurs positives, une forte vague de courant d'oxydation, attribuable à la diffusion de l'hydrogène dans la phase solide, apparaît pour $x = 0,65$; $0,60$ et $0,55$ de valeur maximale $0,59 \text{ mA.cm}^{-2}$, $1,26 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $2,05 \text{ mA.cm}^{-2}$ respectivement. On peut remarquer que ces courants maximaux sont atteints à environ $+0,2 \text{ V/SHE}$. Cette observation semble indiquer qu'une certaine quantité d'énergie à fournir est nécessaire pour faire ressortir l'hydrogène des carbures. Le courant mesuré pour les hautes stœchiométries $x = 1,00$; $0,90$; $0,80$ et $0,70$ est très faible indiquant que l'insertion d'hydrogène ne s'est pas produite quantitativement pour ces compositions. Il apparaît donc clairement que l'insertion d'hydrogène dépend de la stœchiométrie comme illustre la Fig.3.14 où les courants de pic, j_p , sont reportés en fonction de la composition.

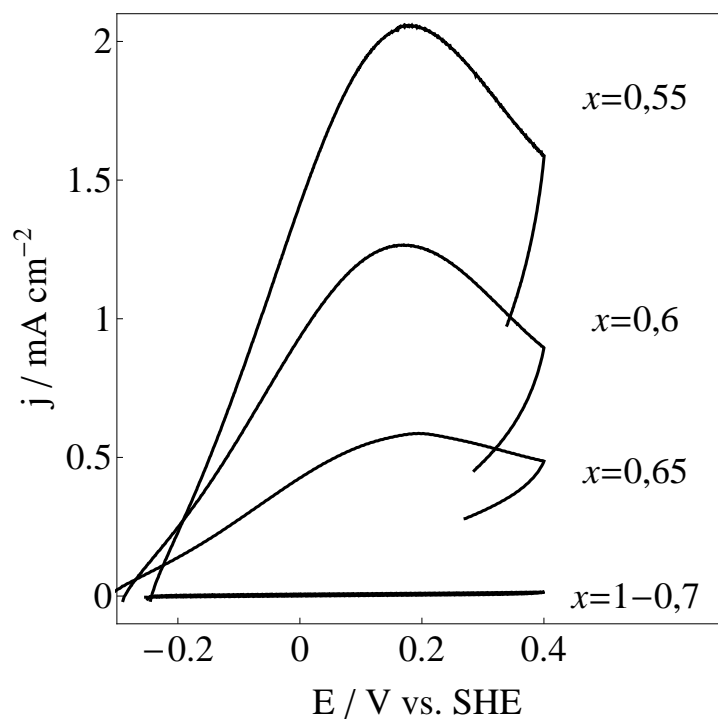


FIGURE 3.13 – Voltampérogrammes cycliques de TiC_x , obtenu par frittage sous charge, après électrolyse à $E = -1,4 \text{ V/SHE}$ durant 900 s (balayage de 25 mV.s^{-1}).

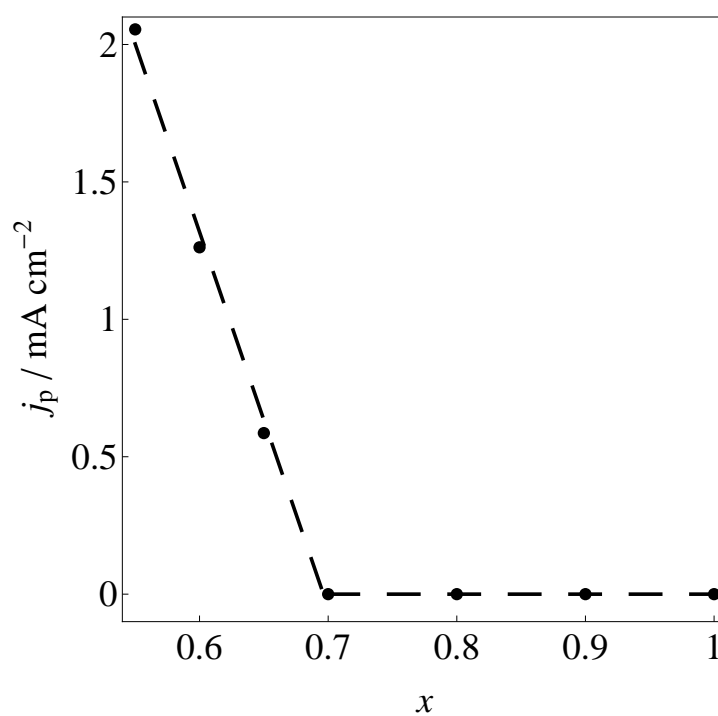


FIGURE 3.14 – Variation des courants de pic j_p après électrolyse en fonction de la teneur en carbone.

Pour les carbures TiC_x avec x inférieur à 0,70, l'insertion d'hydrogène a lieu et les courants de pics varient ensuite de manière linéaire avec la teneur en carbone.

Enfin il a paru souhaitable de vérifier s'il existait une anisotropie de comportement électrochimique selon que l'on analysait les pastilles en surface ou en tranche. En effet, bien qu'aucune orientation préférentielle des grains n'ait été observée, un ordonnancement des lacunes du matériau à l'échelle des grains ne pouvait être exclue, en fonction de la direction de la charge appliquée, avec de possibles conséquences sur la pénétration ou la sortie de l'hydrogène. La Fig.3.15 montre qu'il n'en est rien et que les voltampérogrammes sont quasiment superposés dans les deux cas : le matériau doit donc être considéré comme isotrope aussi bien dans sa microstructure que dans son comportement vis-à-vis de l'insertion de l'hydrogène.

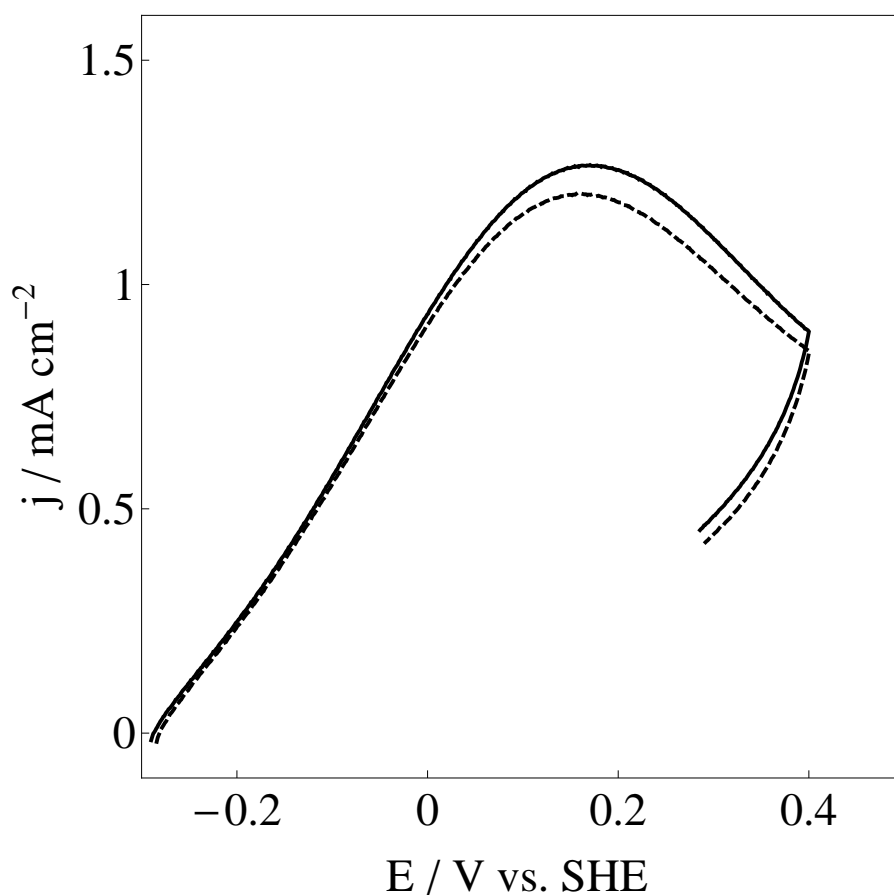


FIGURE 3.15 – Voltampérogrammes cycliques de pastilles frittées sous charge $\text{TiC}_{0,60}$ analysées selon la surface (trait plein) ou la tranche (trait pointillé) après électrolyse à $E = -1,4 \text{ V/SHE}$ durant 900 s (balayage de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Concernant les échantillons préparés à partir du carbure stœchiométrique additionné de titane, le voltampérogramme cyclique, après électrolyse à $E = -1,4 \text{ V/SHE}$ durant 900 s, est présenté à la Fig.3.16 et comparé à celui obtenu pour le frittage à partir des poudres de Ti et C pour la même composition $\text{TiC}_{0,60}$. Les courants mesurés sont quasiment identiques ce qui montre que le mode d'élaboration des carbures n'a aucune influence sur l'insertion ou l'extraction de l'hydrogène.

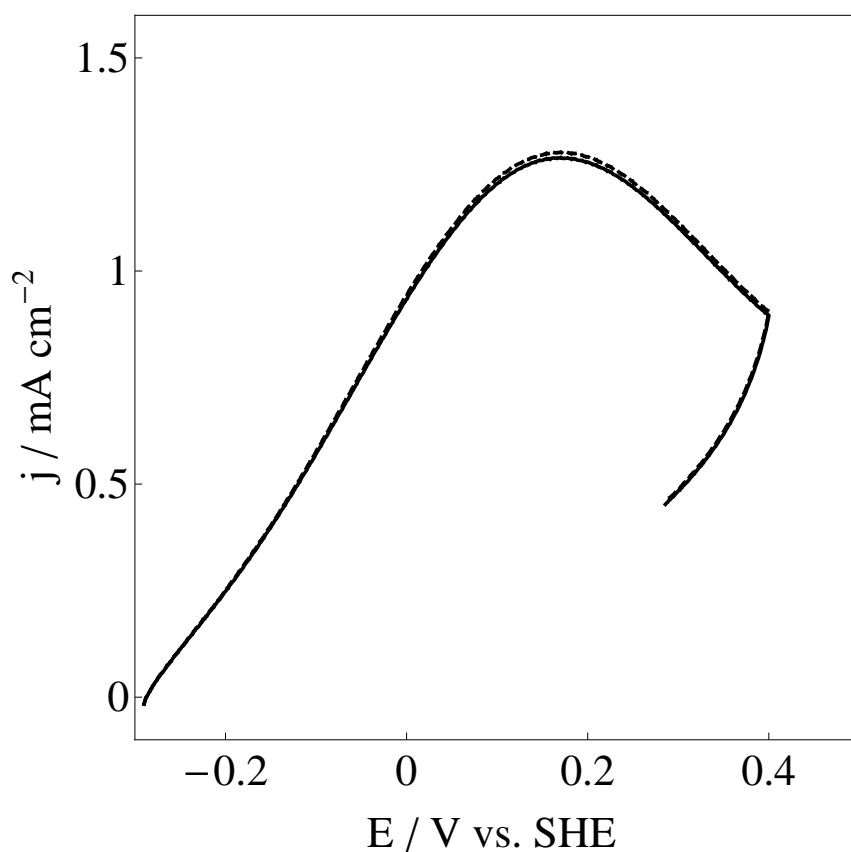


FIGURE 3.16 – Voltampérogrammes cycliques de $\text{TiC}_{0,60}$, obtenus par frittage sous charge à partir de Ti + C (trait plein) et Ti + TiC (trait pointillé), après électrolyse à $E = -1,4 \text{ V/SHE}$ durant 900 s (balayage de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

3.3 Interprétation des résultats

Cette étude a montré que l'insertion électrochimique d'hydrogène a lieu dans les carbures synthétisés par frittage sous charge. Cette insertion d'hydrogène dépend de la stoechiométrie du carbure de titane et n'est possible que pour des compositions TiC_x avec x inférieur à 0,70, mais elle est indépendante du mode d'élaboration.

L'hydrogène semble donc ne s'insérer que dans la structure du carbure de titane nettement sous-stoechiométrique. Sur cette base, il est logique de voir l'insertion de l'hydrogène augmenter lorsque la teneur en carbone dans la structure diminue. Une première hypothèse peut être émise : il est possible que l'insertion d'hydrogène se fasse le long des plans (111) de carbone plus ou moins vides de la structure comme le montre la Fig.3.17.

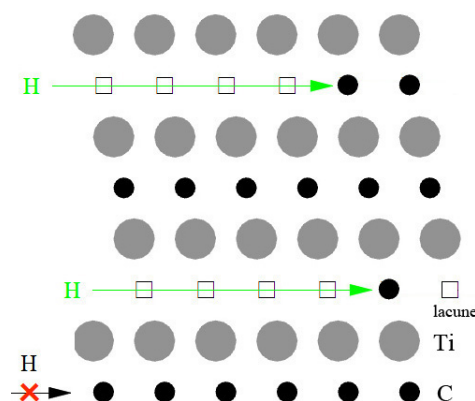


FIGURE 3.17 – Hypothèse sur l'insertion électrochimique de l'hydrogène dans le carbure de titane.

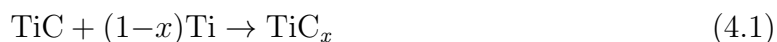
L'obtention d'une structure ordonnée de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ à haute température ($1700^{\circ}C$) et après refroidissement rapide est inattendue et n'avait pas été signalée lors des études structurales du carbure de titane [59, 60]. En effet, dans ces conditions d'élaboration, la structure désordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ serait la forme stable. L'application d'une charge uniaxiale semble donc organiser les lacunes du matériau.

Afin de conforter l'hypothèse émise sur l'insertion de l'hydrogène dans ces matériaux, cette étude va être reprise en frittage naturel qui devrait fournir la structure désordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [59, 60, 66, 67, 69, 70, 82] dans laquelle l'hydrogène ne devrait donc pas s'insérer.

Chapitre 4 :

**Insertion électrochimique
d'hydrogène dans le carbure TiC_x
obtenu par frittage naturel**

L'insertion d'hydrogène dans des pastilles frittées naturellement a été testée en partant du procédé d'élaboration direct par mélanges de poudre de Ti et de TiC selon la réaction :



4.1 Elaboration des pièces en carbure de titane

La méthode utilisée pour le frittage réactif, détaillée au chapitre 2, comprend une mise en forme par pressage à froid et une cuisson dans le four Nabertherm selon un cycle de température sous balayage d'argon (100 L.h^{-1}) reporté à la Fig.4.1. Celui-ci consiste en une première rampe ($10^\circ\text{C.min}^{-1}$) de l'ambiante à 1600°C , suivi par un palier de deux heures à 1600°C permettant la réaction complète du titane. Une seconde rampe ($10^\circ\text{C.min}^{-1}$) jusqu'à 2100°C et un palier de 3,5 h permettent ensuite l'homogénéisation du carbure et sa densification. Pour finir, le refroidissement est effectué à une vitesse de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

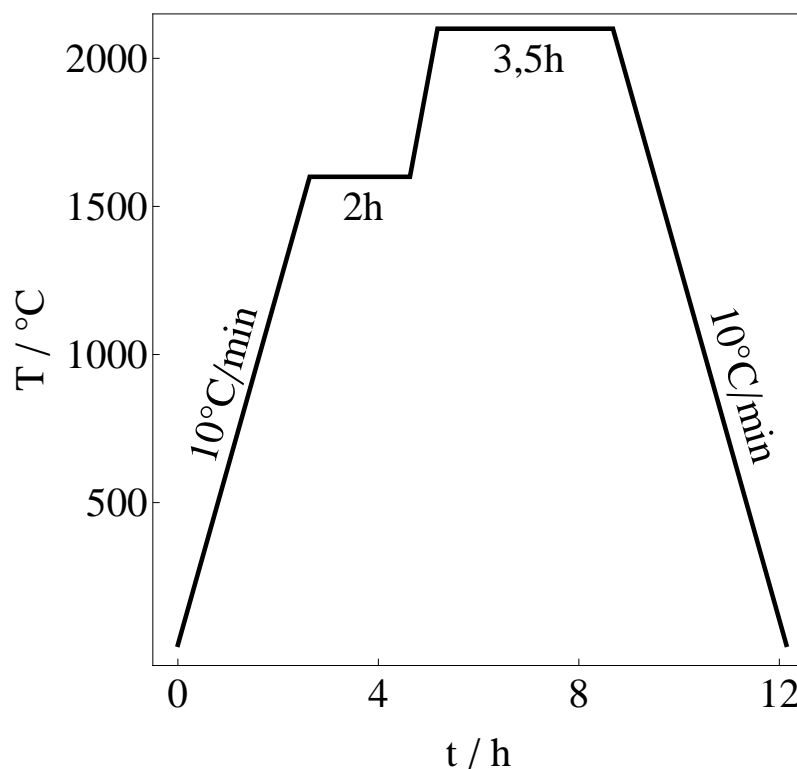


FIGURE 4.1 – Programme de chauffage utilisé pour le frittage naturel de TiC_x .

A titre d'exemple, le diagramme de diffraction X correspondant à une pièce en carbure de composition $\text{TiC}_{0,60}$ est présenté à la Fig.4.2. Il montre uniquement la présence du carbure de titane, sans trace de graphite ou titane métal. Les pics observés à $2\theta = 35,9^\circ$; $41,7^\circ$; $60,5^\circ$; $72,4^\circ$; $76,1^\circ$; $90,8^\circ$; $102,1^\circ$; $105,9^\circ$ correspondent à la diffraction des plans cfc (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) de la phase TiC (fiche PDF 04-004-6989). Contrairement au frittage sous charge, le pic à $2\theta \approx 18^\circ$ n'apparaît pas (cf. l'encart de la Fig.4.2), on peut conclure ici à une structure désordonnée de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. La variation du paramètre de maille avec la composition, confrontée aux données de la littérature est présentée Fig.4.3. Les résultats obtenus sont cohérents et très voisins de ceux obtenus en frittage sous charge (dont l'approximation consistait à considérer les carbures comme cubiques de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).

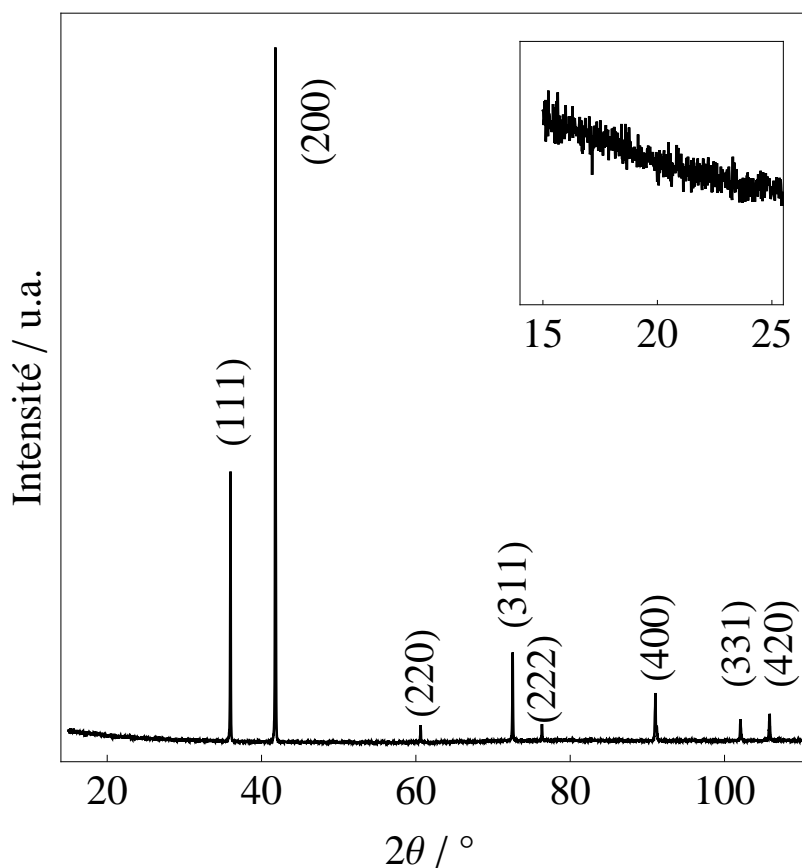


FIGURE 4.2 – Diffractogramme X de $\text{TiC}_{0,60}$ obtenu par frittage naturel.

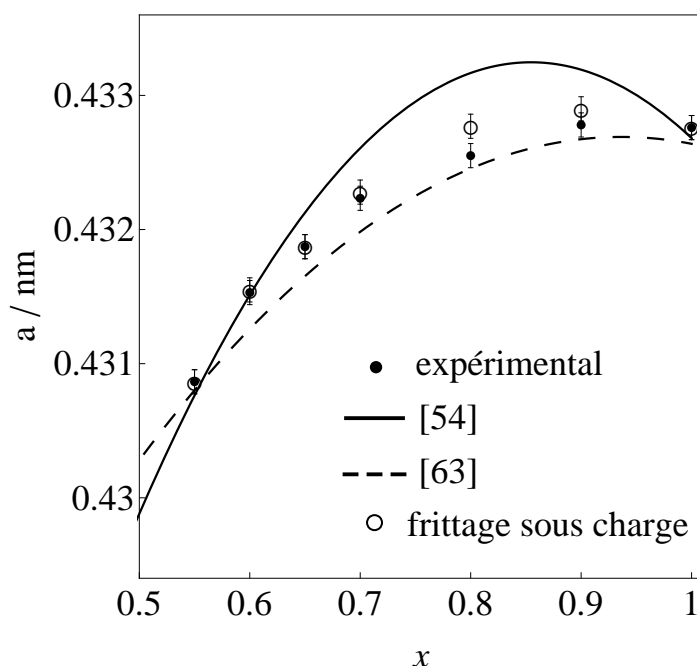
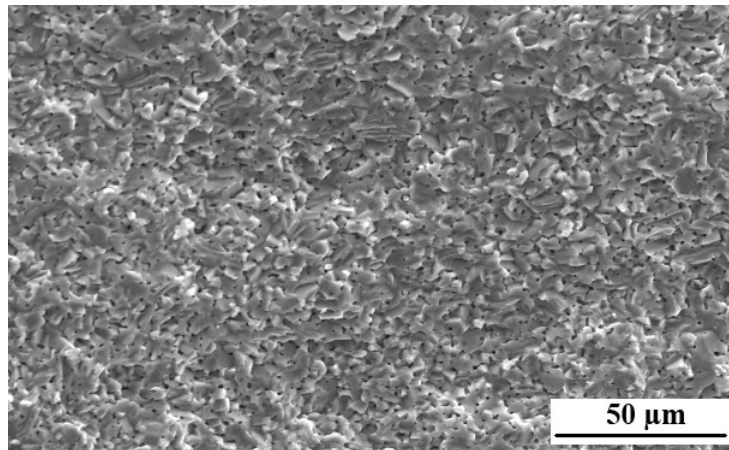
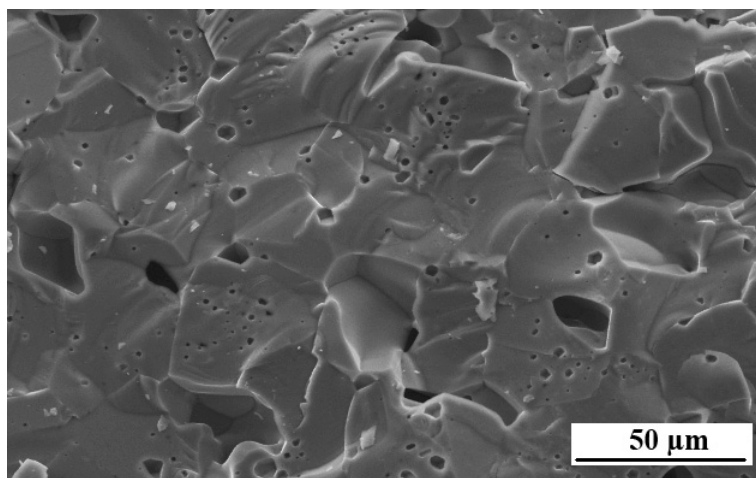


FIGURE 4.3 – Evolution du paramètre de maille de TiC_x obtenu par frittage naturel en fonction de la teneur en carbone (points), comparée aux données de la Littérature (traits) [54, 63] et aux valeurs des échantillons frittés sous charge (cercles).

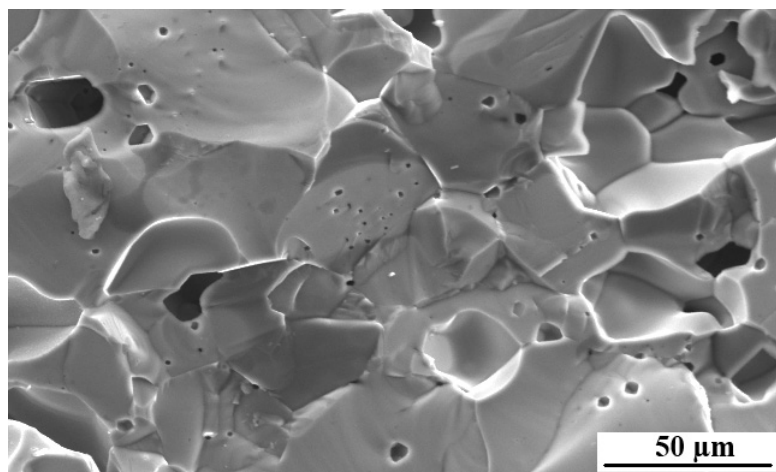
Une image MEB, obtenue par fracture, de pièces de différentes compositions ($\text{TiC}_{1,00}$, $\text{TiC}_{0,70}$ et $\text{TiC}_{0,60}$) est présentée à la Fig.4.4. La microstructure obtenue est typique des céramiques non oxydes de métaux de transition. La taille de grains est estimée à $5\ \mu\text{m}$, $20\ \mu\text{m}$ et $50\ \mu\text{m}$ pour $\text{TiC}_{1,00}$, $\text{TiC}_{0,70}$ et $\text{TiC}_{0,60}$ respectivement. Ainsi, la taille des grains augmente avec la baisse de la teneur en carbone. L'explication donnée classiquement pour justifier cette observation est que la présence de lacunes dans le réseau du carbone, d'autant plus nombreuses qu'il y a moins de carbone, favorise le transport de matière, donc le frittage et les croissances cristallines. On peut remarquer aussi que la température de fusion s'abaisse avec la teneur en carbone (cf. Fig.1.3), entraînant la diminution de la température de Tamman du matériau, et donc favorisant les mouvements atomiques à température constante. Les matériaux présentent une bonne homogénéité. La porosité intergranulaire, déterminée par pycnométrie, est estimée à 5 % pour $\text{TiC}_{0,60}$. On voit sur les micrographies (Fig.4.4.a, b et c) qu'il s'agit d'une porosité fermée. Ainsi, les pièces de composition $\text{TiC}_{0,60}$ sont moins denses que celles obtenues par frittage sous charge dont le taux de densification avoisine les 100 % mais possèdent une taille de grains similaires de $50\ \mu\text{m}$.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.4 – Microstructure de TiC_x (a) $x = 1,0$ (b) $x = 0,70$ et (c) $x = 0,60$ frittés naturellement.

En conclusion, il est clair que les pièces en carbure préparées par frittage naturel diffèrent sensiblement de celles préparées par frittage sous charge, au moins :

- par la porosité ;
- mais surtout par la structure cristallographique ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ au lieu de $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$).

Or la conclusion du chapitre 3 tend à considérer que la structure $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ serait responsable de la bonne insertion de l'hydrogène.

En allant plus loin dans cette hypothèse, il est apparu possible, sur la base de résultats de la Littérature [59, 60, 62, 67, 69, 70], d'obtenir les phases ordonnées $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ et $\text{R}\bar{3}\text{m}$ par des recuits de longue durée dans la perspective d'études comparatives. Nous avons donc décidé de procéder à de tels recuits afin de tester concurremment, par électrochimie les échantillons recuits et non recuits.

4.2 Recuit des pièces frittées naturellement

Le diagramme de phase Ti-C calculé [60] et les différents résultats de la Littérature rapportent l'existence des phases ordonnées pour des traitements thermiques à des températures relativement basses d'environ 1000 K [59, 60, 67, 69]. Afin de rechercher à modifier progressivement la structure cristallographique désordonnée $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ des pièces frittées naturellement, les échantillons TiC_x avec $x = 0,80 ; 0,70 ; 0,65 ; 0,60 ; 0,55$ ont subi un traitement thermique de recuit. Le programme thermique établi sur la base des travaux antérieurs est reporté à la Fig.4.5. Celui ci est composé de plusieurs cycles successifs, chacun consistant en un palier à 730°C sous vide (0,5 Pa environ) avec une montée et une descente en température à une vitesse de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le temps de recuit, τ a été déterminé cumulativement par simple addition des temps de palier : après un cycle, $\tau = 10$ h, après le second cycle, $\tau = 20$ h et ainsi de suite. Entre chaque cycle, les échantillons ont été polis, par différents disques diamantés jusqu'à $30 \mu\text{m}$, afin d'éliminer les éventuelles traces d'oxydes à la surface des pastilles qui auraient pu se former pendant les recuits. La durée minimale des recuits est donc de 10 h, et la maximale de 120 h.

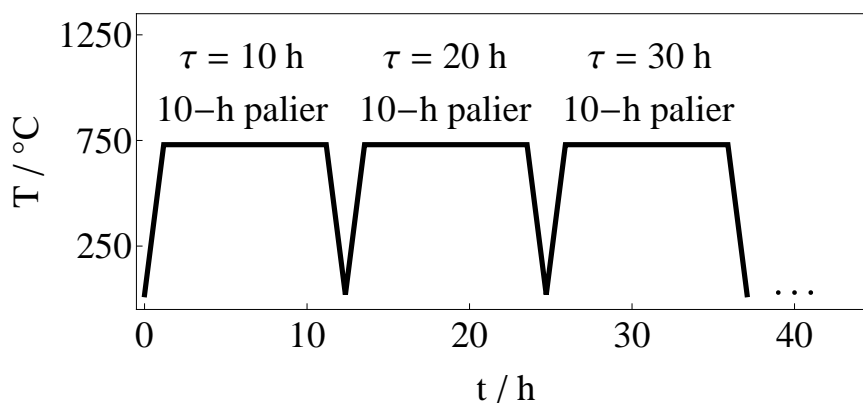


FIGURE 4.5 – Cycle de température appliqué pour les recuits des carbures TiC_x avec $x = 0,55; 0,60; 0,65; 0,70$ et $0,80$ à 730 °C . Le temps de recuit cumulé, τ , est défini comme le nombre de cycles \times la durée du palier (i.e., 10 h).

Pour chaque temps de recuit, les diffractogrammes X montrent :

- (i) l'élargissement des pics (111) et (220) pour de faibles valeurs de τ ;
- (ii) le dédoublement des pics (331) et (420) pour des valeurs intermédiaires de τ ;
- (iii) la fin du dédoublement pour des valeurs élevées de τ .

Il y a donc bien eu des changements de structure cristalline du carbure au cours du recuit. Ceci est illustré à la Fig.4.6 sur l'exemple des pièces de carbure $\text{TiC}_{0,60}$, en focalisant sur la réflexion (331) à $2\theta \approx 102^\circ$, pour des temps de recuit allant de 0 à 120 h. Les données expérimentales (points) et les courbes d'ajustements (trait) obtenues à l'aide du logiciel Peakoc sont données sur la gauche, les sous-pics des courbes d'ajustements obtenus également à l'aide du logiciel Peakoc sont représentés sur la droite. Les sous-pics correspondent aux plans (0 2 10) (à gauche) et (0 1 14) (à droite) de la fiche PDF 01-070-9259. Sous chaque diffractogramme, la différence entre les données expérimentales et la courbe d'ajustement est représentée attestant de la bonne qualité de cette dernière. Le pic (331) s'élargit pour $\tau = 10$ h puis se dédouble pour des temps de recuit entre 20 et 90 h. Pour ces temps de recuit, la phase trigonale de groupe d'espace $R\bar{3}m$ est identifiée, correspondant à la fiche PDF 01-070-9259. A $\tau = 120$ h, le dédoublement du pic (331) disparaît et la structure redevient cubique.

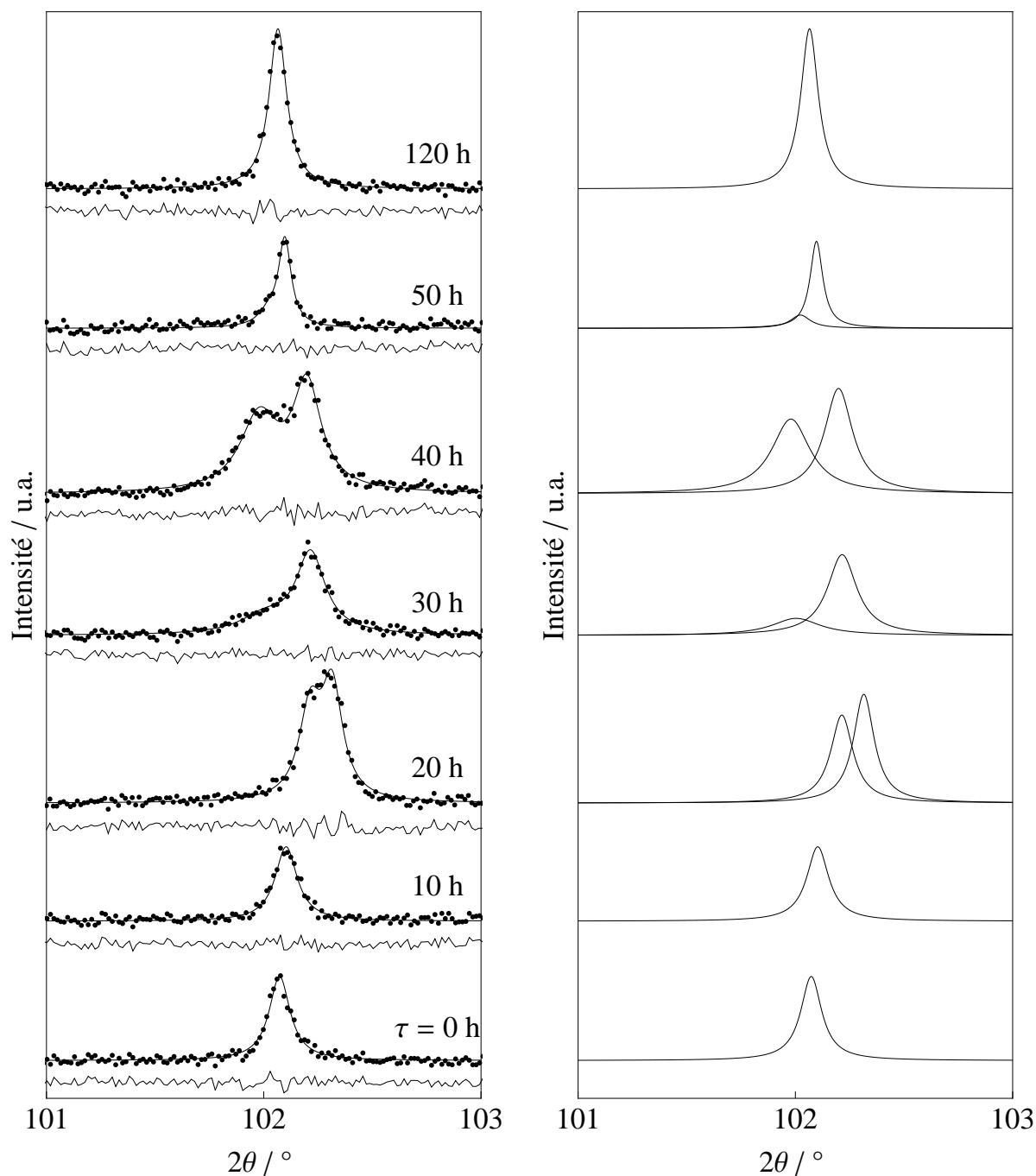


FIGURE 4.6 – A gauche : diffractogramme X de la réflexion (331) de $\text{TiC}_{0.60}$, pour différents temps de recuit, τ . Points : données expérimentales. Lignes : résultat de l'ajustement de profil des pics. Trait en dessous : différence entre les données et la courbe d'ajustement. A droite : sous-pics d'ajustement de gauche fournis par le logiciel Peakoc.

Ainsi pour la composition en carbone $\text{TiC}_{0,60}$, deux transitions de phase ont été mises en évidence lors du traitement thermique de recuit : $\text{Fm}\bar{3}\text{m} \rightarrow \text{R}\bar{3}\text{m} \rightarrow \text{Fd}\bar{3}\text{m}$. La première transformation correspond donc au passage progressif de la phase cubique désordonnée de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ à la phase ordonnée trigonale $\text{R}\bar{3}\text{m}$. La seconde transformation est le passage de la phase $\text{R}\bar{3}\text{m}$ à la phase cubique ordonnée $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Pour la composition $\text{TiC}_{0,80}$, ces transitions n'ont pas été observées, la phase $\text{R}\bar{3}\text{m}$ nécessitant probablement une quantité de lacunes du sous-réseau de carbone assez importante, pour pouvoir exister.

La transition progressive cubique $\text{Fm}\bar{3}\text{m} \rightarrow$ trigonale $\text{R}\bar{3}\text{m}$ peut être facilement quantifiée en suivant le dédoublement du pic (331) en fonction du temps de recuit. On peut considérer que la phase cubique désordonnée $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ est complètement convertie en phase $\text{R}\bar{3}\text{m}$ lorsque l'écartement des sous-pics atteint son maximum. Sur cette base, la Fig.4.7 présente la différence de distance interréticulaire, Δd , entre les pics (0 2 10) et (0 1 14), formés par le dédoublement du pic (331), en fonction du temps de recuit, sur l'exemple de pièces de composition $\text{TiC}_{0,60}$. Les barres d'erreurs données correspondent à un intervalle de confiance de 95 %, déterminé par la loi de Student, pour cinq mesures de diffraction X. Le maximum indiquant la durée de recuit correspondant à la présence maximale de la phase trigonale est d'environ 40 h.

Pour les durées supérieures, on en revient à un seul pic qui est le pic (662) de la structure $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (fiche PDF 01-070-9258). Bien que les paramètres de maille basiques, a , des deux structures cubiques $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ et $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ soient très proches, la diffraction des rayons X permet de les différencier, la structure cubique ordonnée $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ possédant un paramètre légèrement supérieur à celui de la structure désordonnée $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Les valeurs des paramètres de maille, calculés pour $\tau = 0, 40$ et 120 h de recuit, correspondant aux trois structures observées sont résumées dans le tableau 4.1. Celles-ci sont cohérentes avec les données de la Littérature [59, 60].

Pour les compositions $\text{TiC}_{0,55}$, $\text{TiC}_{0,65}$ et $\text{TiC}_{0,70}$, les figures respectives Fig.4.8, Fig.4.9 et Fig.4.10 présentent les diffractogrammes X et l'ajustement des sous-pics pour des temps de recuit allant de 0 à 40 h établis de manière analogue à l'étude structurale de $\text{TiC}_{0,60}$. On y retrouve la transition de phase $\text{Fm}\bar{3}\text{m} \rightarrow$ trigonale $\text{R}\bar{3}\text{m}$. La transition $\text{R}\bar{3}\text{m} \rightarrow \text{Fd}\bar{3}\text{m}$ n'a pas été suivie.

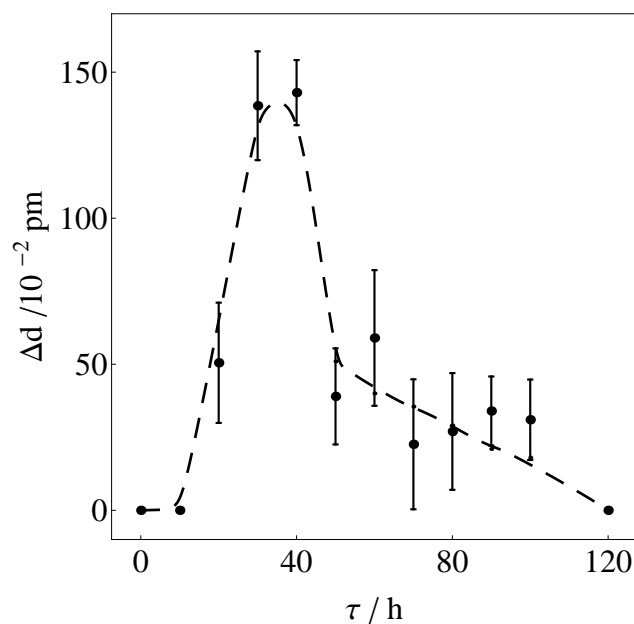


FIGURE 4.7 – Différence de distance interréticulaire Δd entre les réflexions (0 2 10) et (0 1 14) obtenues par dédoublement de la réflexion cubique (331) en fonction du temps de recuit τ pour la composition $\text{TiC}_{0,60}$.

τ / h	Groupe d'espace	Paramètres de maille / nm
0	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	$a = 0,43163 \pm 1 \times 10^{-5}$
40	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	$a = 0,30566 \pm 1 \times 10^{-5}$; $c = 1,49369 \pm 3 \times 10^{-5}$
120	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	$a = 0,43181 \pm 1 \times 10^{-5}$

Tableau 4.1 – Paramètres de maille calculés, à l'aide du logiciel TOPAS, pour les trois structures de $\text{TiC}_{0,60}$ obtenues à 0, 40 et 120h de recuit.

Concernant la composition $\text{TiC}_{0,55}$, l'évolution de la structure en fonction du temps de recuit est différente. En effet pour $\tau = 20$ h, on peut voir que le pic (331) se dédouble mais se décale vers des angles en 2θ plus faibles. Ces nouvelles positions ne correspondent plus à la composition $\text{TiC}_{0,55}$ mais à une stœchiométrie plus importante (environ $\text{TiC}_{0,65}$) ce qui signifierait qu'il y a aussi apparition d'une phase titane très pauvre en carbone, mais celle-ci n'a pas été observée. Il semblerait que $\text{TiC}_{0,55}$ se démixe sous l'effet du recuit. La précipitation de titane envisagée ici est possible et a été rapportée plusieurs fois dans la littérature lors de traitements thermiques de recuit [59, 68].

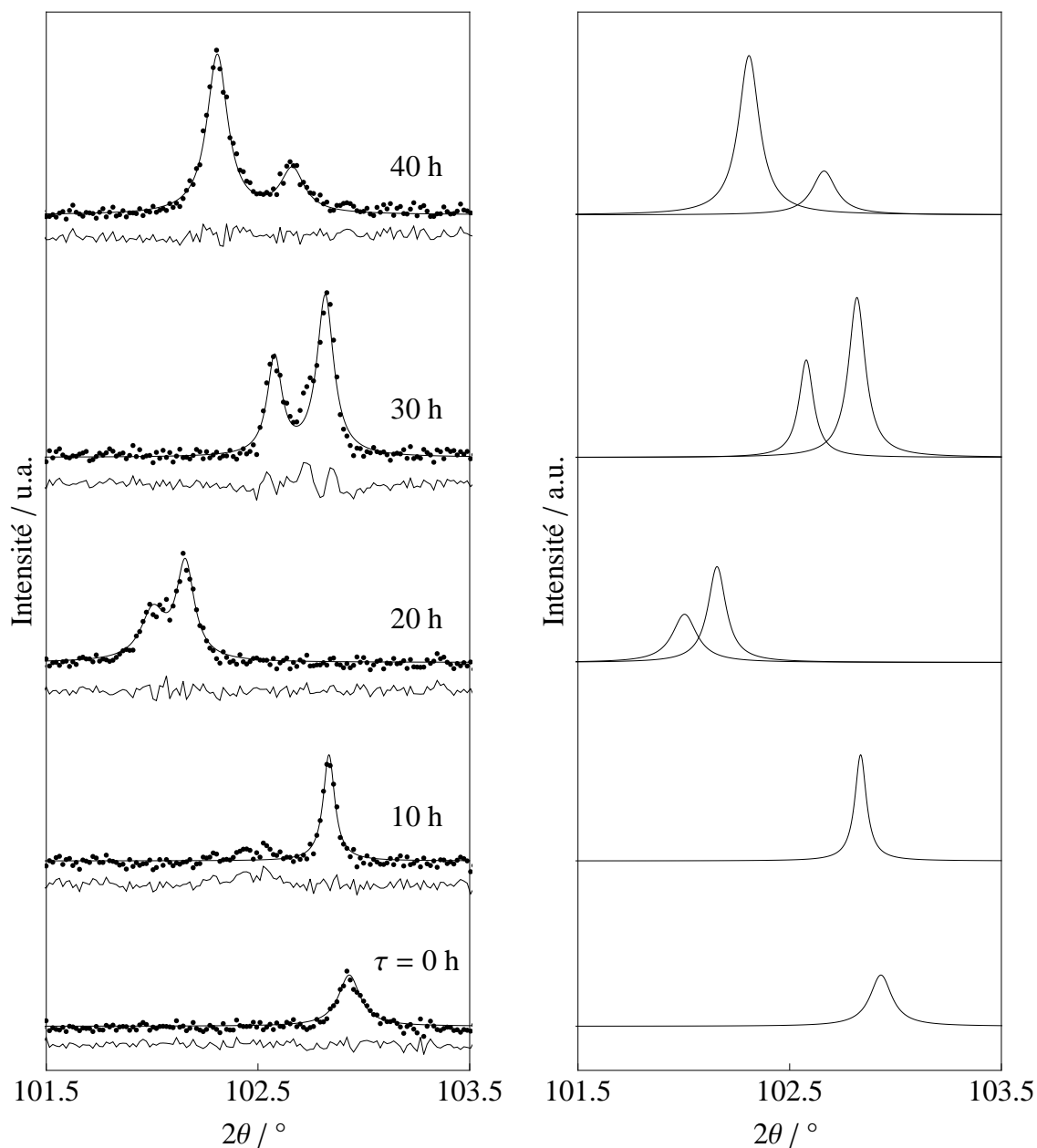


FIGURE 4.8 – A gauche : diffractogramme X de la réflexion (331) de $\text{TiC}_{0.55}$, pour différents temps de recuit, τ . Points : données expérimentales. Lignes : résultat de l'ajustement de profil des pics. Trait en dessous : différence entre les données et la courbe d'ajustement. A droite : sous-pics d'ajustement de gauche fournis par le logiciel Peakoc.

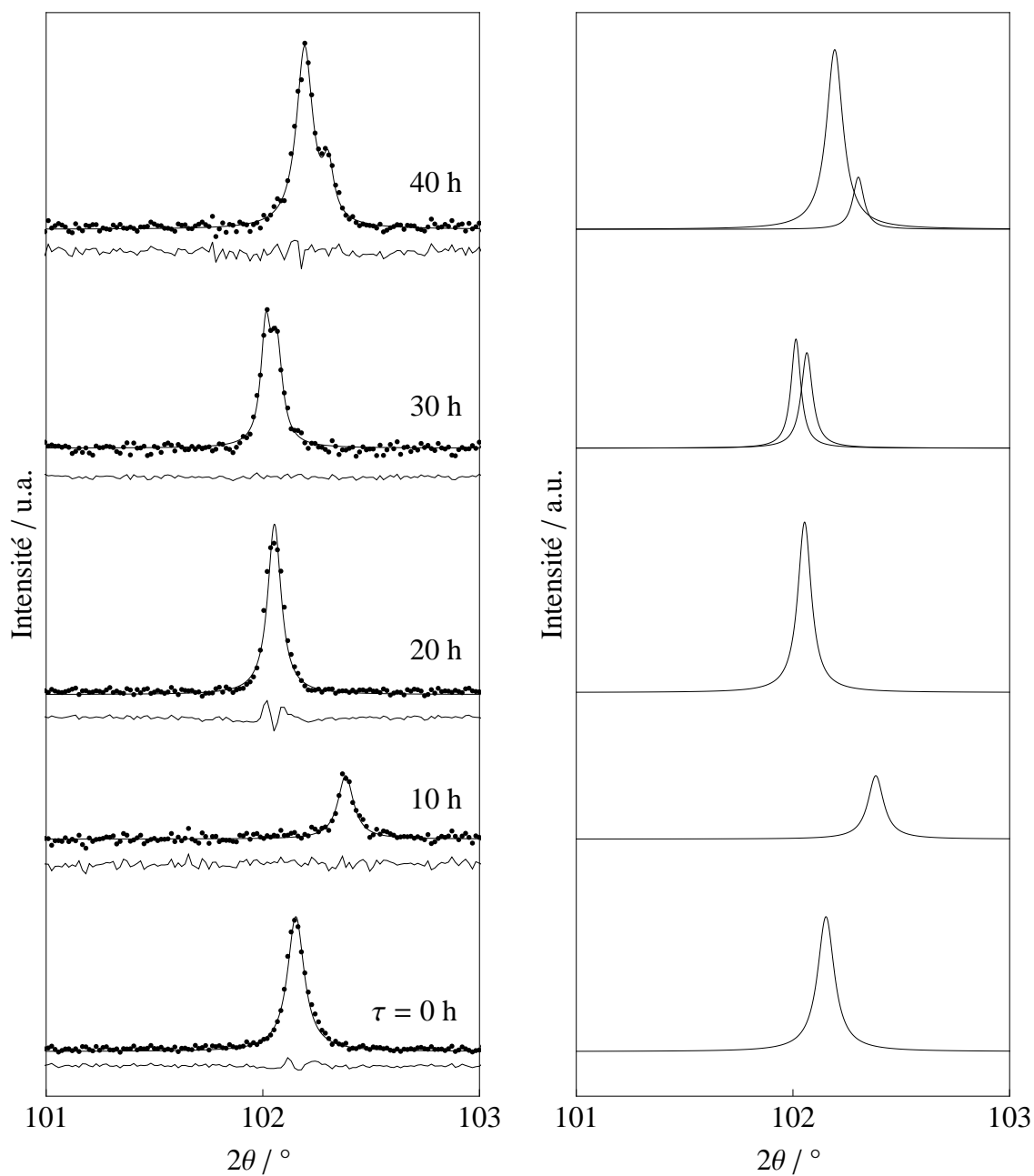


FIGURE 4.9 – A gauche : diffractogramme X de la réflexion (331) de $\text{TiC}_{0.65}$, pour différents temps de recuit, τ . Points : données expérimentales. Lignes : résultat de l'ajustement de profil des pics. Trait en dessous : différence entre les données et la courbe d'ajustement. A droite : sous-pics d'ajustement de gauche fournis par le logiciel Peakoc.

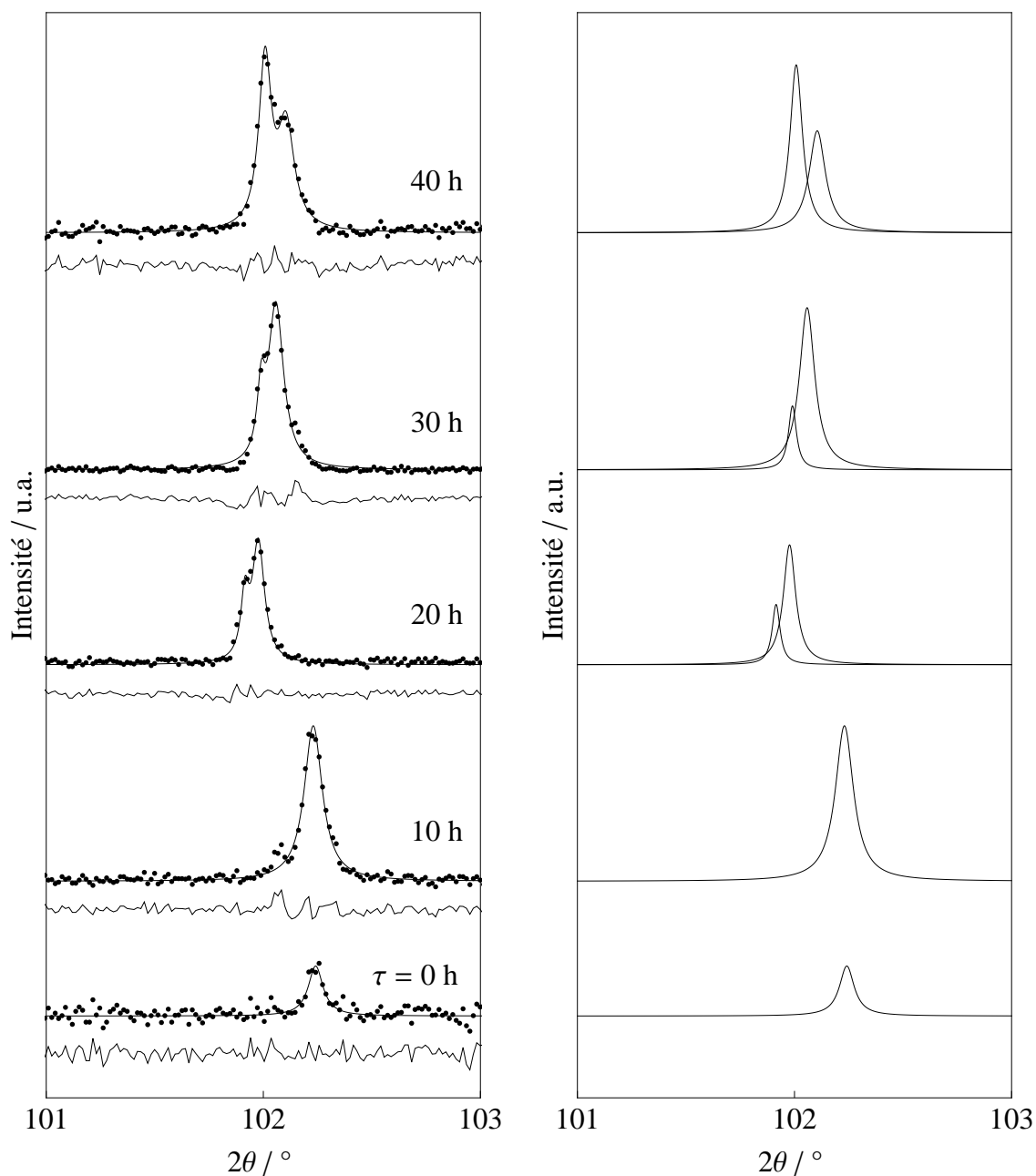


FIGURE 4.10 – A gauche : diffractogramme X de la réflexion (331) de $\text{TiC}_{0.70}$, pour différents temps de recuit, τ . Points : données expérimentales. Lignes : résultat de l'ajustement de profil des pics. Trait en dessous : différence entre les données et la courbe d'ajustement. A droite : sous-pics d'ajustement de gauche fournis par le logiciel Peakoc.

Afin de quantifier la phase $R\bar{3}m$ obtenue pour le temps de recuit $\tau = 40$ h, la différence en distance interréticulaire, Δd , formés par le dédoublement du pic (331), pour les compositions $\text{TiC}_{0,60}$, $\text{TiC}_{0,65}$, $\text{TiC}_{0,70}$ et $\text{TiC}_{0,80}$ est présentée à la Fig.4.11. Il est visible que Δd diminue avec l'augmentation de la teneur en carbone. Deux hypothèses peuvent néanmoins justifier cette observation. Premièrement, le « tassement » de la structure initiale cubique ($Fm\bar{3}m$) suivant la direction $[111]$ dépend de la quantité de carbone par maille (ce qui est vraisemblable : moins il y a de carbone plus il peut y avoir de plans vacants) ; deuxièmement, pour les compositions $\text{TiC}_{0,65}$ et $\text{TiC}_{0,70}$, le temps de recuit de 40 h est insuffisant pour l'apparition maximale de la phase $R\bar{3}m$, ce qui est possible.

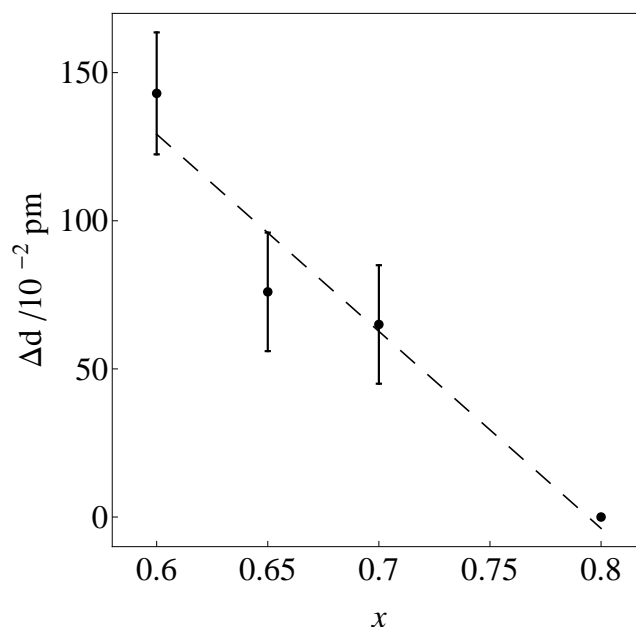
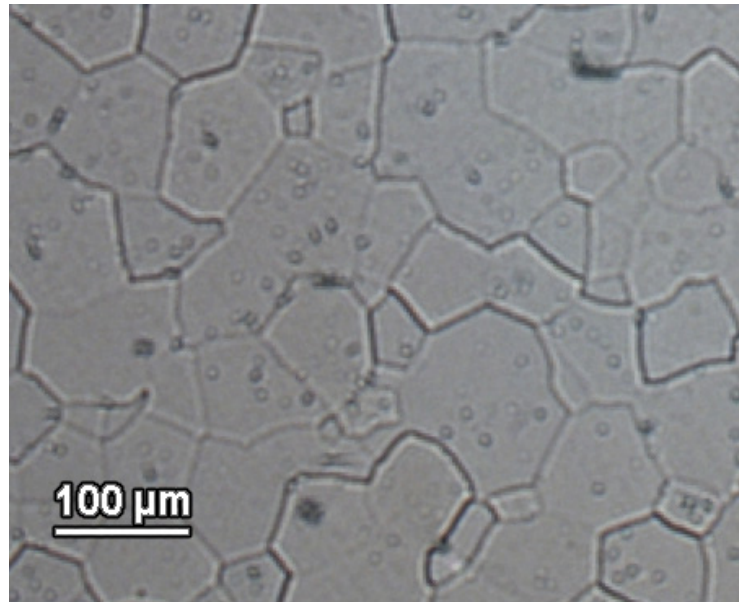


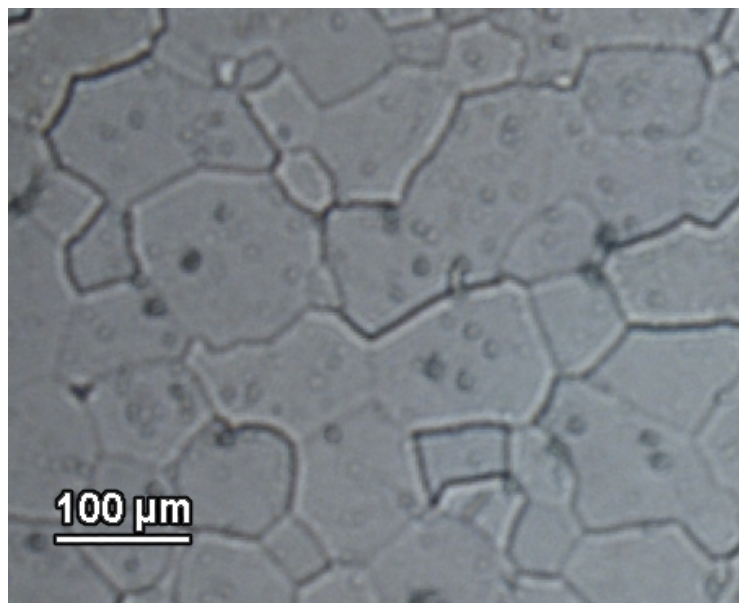
FIGURE 4.11 – Différence de distance interréticulaire Δd obtenues par dédoublement de la réflexion cubique (331) à $\tau = 40$ h en fonction de la teneur en carbone.

Pour finir, on a cherché si les traitements thermiques de recuit modifiaient la microstructure, ce qui pourrait avoir une incidence sur l'étude électrochimique subséquente. La Fig.4.12.a présente une image, réalisée par microscopie optique, de la microstructure du carbure $\text{TiC}_{0,60}$ après polissage (par une suspension diamantée à $1 \mu\text{m}$) et attaque chimique par l'eau régale (mélange $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) pendant 5 min révélant les joints de grains. La microstructure apparaît comme homogène avec des grains de forme polygonale. La taille moyenne des grains est $41 \mu\text{m}$, déterminée grâce au logiciel Matrox Inspector. Après 120 h de recuit à 730°C , la microstructure ne présente aucun changement

comme le montre la Fig.4.12b. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la température de recuit est bien plus faible que la température de Tamman (environ 1200°C), au-dessous de laquelle aucun mouvement de joints de grains ne peut être observé [83].



(a)



(b)

FIGURE 4.12 – Microstructure de $\text{TiC}_{0,60}$ recuit pendant (a) $\tau = 0$ h et (b) $\tau = 120$ h.

4.3 Etude électrochimique

Les conditions expérimentales de cette étude par voltammétrie cyclique sont les même que celles présentées au § 3.2.1.

4.3.1 Résultats expérimentaux

On examine d'abord de façon détaillée le comportement des pièces de composition $\text{TiC}_{0,60}$, et ensuite celui des autres compositions.

La Fig.4.13 montre le voltampérogramme cyclique obtenu après une électrolyse à $E = -1,4 \text{ V/SHE}$ durant 900 s pour tous les carbures sous-stœchiométriques TiC_x synthétisés par frittage naturel. Lors du balayage en potentiel vers des valeurs positives, le courant mesuré est très faible et ceci quelle que soit la stœchiométrie en carbone. On en déduit que l'insertion d'hydrogène dans ces matériaux ne se produit pas, contrairement aux pièces obtenues par frittage sous charge (cf. Fig.3.13).

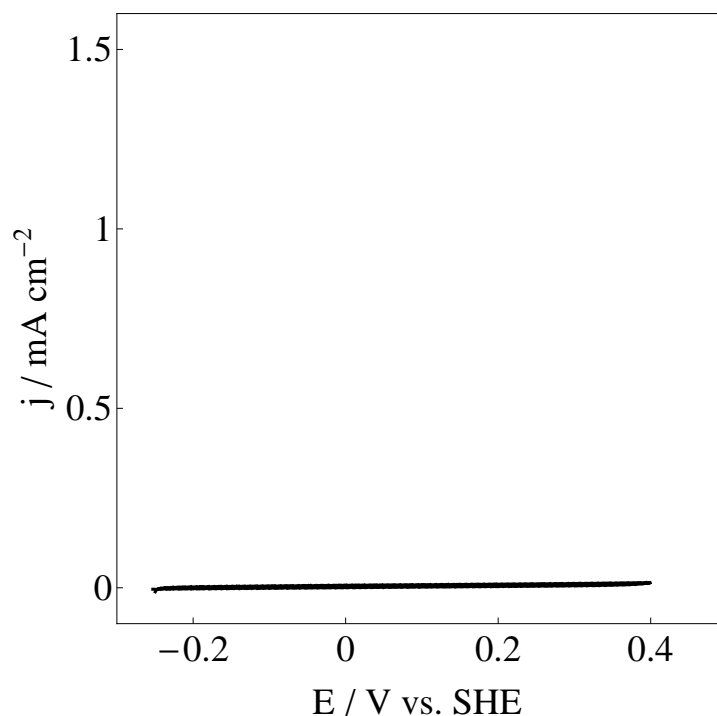


FIGURE 4.13 – Voltampérogramme cyclique de TiC_x désordonné, de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ obtenu par frittage naturel, après électrolyse à $E = -1,4 \text{ V/SHE}$ durant 900 s (balayage de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

La Fig.4.14 (courbe i) présente le voltampérogramme cyclique de $\text{TiC}_{0,60}$ non recuit ($\tau = 0$ h) enregistré entre -0,55 et +0,2 V/SHE et à une vitesse de balayage en potentiel de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

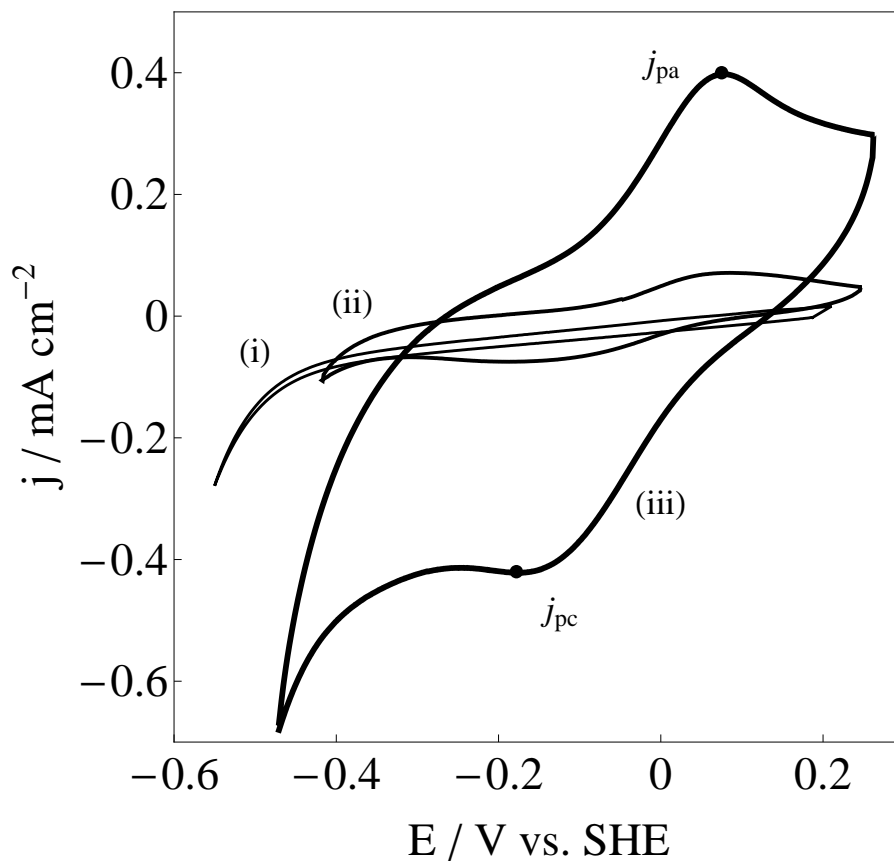


FIGURE 4.14 – Voltampérogramme cyclique de $\text{TiC}_{0,60}$ (i) non recuit (ii) recuit pendant 10h et (iii) recuit pendant 40 h à 730°C (balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

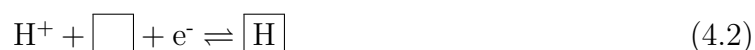
Avant recuit, deux régions peuvent être décrites. Premièrement, une région où le courant mesuré est faible, entre -0,4 et +0,2 V/SHE. Il s'agit d'un courant dit de double couche (quand un conducteur électronique est plongé dans une solution ionique, il apparaît à l'interface conducteur électronique/solution une répartition des charges électroniques). Le modèle le plus simple fait apparaître de part et d'autre de l'interface :

- (i) sur l'électrode de travail, un plan de charges électriques négatives;
- (ii) dans la solution, un plan de charges positives (H^+).

L'ensemble des deux plans constitue ce qui est appelé la double couche. Les charges électriques négatives et positives sont situées dans deux plans parallèles très proches l'un de l'autre. La double couche électrochimique est assimilable à un condensateur plan (modèle de Helmholtz-Perrin) [84].

Deuxièmement, la région en dessous de $-0,40 \text{ V/SHE}$ est la région de la réaction de dégagement d'hydrogène, déjà observée auparavant.

La Fig.4.14 (courbe ii) présente le voltampérogramme cyclique de $\text{TiC}_{0,6}$ pour $\tau = 10 \text{ h}$. L'effet du traitement thermique de recuit est immédiat. Le voltampérogramme cyclique est de forme totalement différente en particulier dans la région de $-0,2$ à $+0,1 \text{ V/SHE}$. En effet, deux nouvelles vagues de courants en réduction et en oxydation, de valeurs $-0,071$ et $0,07 \text{ mA.cm}^{-2}$ respectivement, apparaissent qui sont caractéristiques de l'absorption et de l'extraction d'hydrogène [49, 50, 85–88], selon la réaction redox quasi-réversible en une étape :



où \square représente un site dans le matériau à la surface de l'électrode et $\boxed{\text{H}}$ un atome d'hydrogène inséré dans ce site.

Pour des temps de recuit supérieurs, les courants mesurés des deux vagues d'absorption et d'extraction d'hydrogène augmentent. Ce phénomène est illustré par la Fig.4.14 (courbe iii) qui présente le voltampérogramme cyclique pour $\tau = 40 \text{ h}$. Les courants de pics anodique et cathodique, notés j_{pa} et j_{pc} , prennent des valeurs absolues proches de $0,40$ et $0,42 \text{ mA.cm}^{-2}$ respectivement, indiquant que l'insertion d'hydrogène est quasi réversible du point de vue chimique : la même quantité d'hydrogène entre et quitte le carbure à chaque cycle.

On peut remarquer que les voltampérogrammes cycliques obtenus pour les différents temps de recuit, qui présentent des aires sous les vagues de courant proportionnelles à la quantité d'hydrogène absorbée et extraite, montrent une très forte augmentation de l'absorption avec le temps de recuit jusqu'à des durées de 40 h .

Dans le but de quantifier cette absorption, les courants anodique et cathodique, j_{pa} et j_{pc} , ont été mesurés pour les différents temps de recuit τ . Le résultat est donné à la Fig.4.15. Pour les faibles temps de recuit, entre $\tau = 0$ et 40 h, les courants de pics en réduction j_{pc} , correspondant à l'insertion d'hydrogène, diminuent avec τ pendant que les courants de pic en oxydation j_{pa} , correspondant à l'extraction d'hydrogène, augmentent symétriquement. A l'inverse, de $\tau = 50$ h à $\tau = 120$ h, les courants j_{pa} diminuent et les courants j_{pc} augmentent. Le maximum d'insertion d'hydrogène est ainsi atteint pour 40 h de recuit à 730°C .

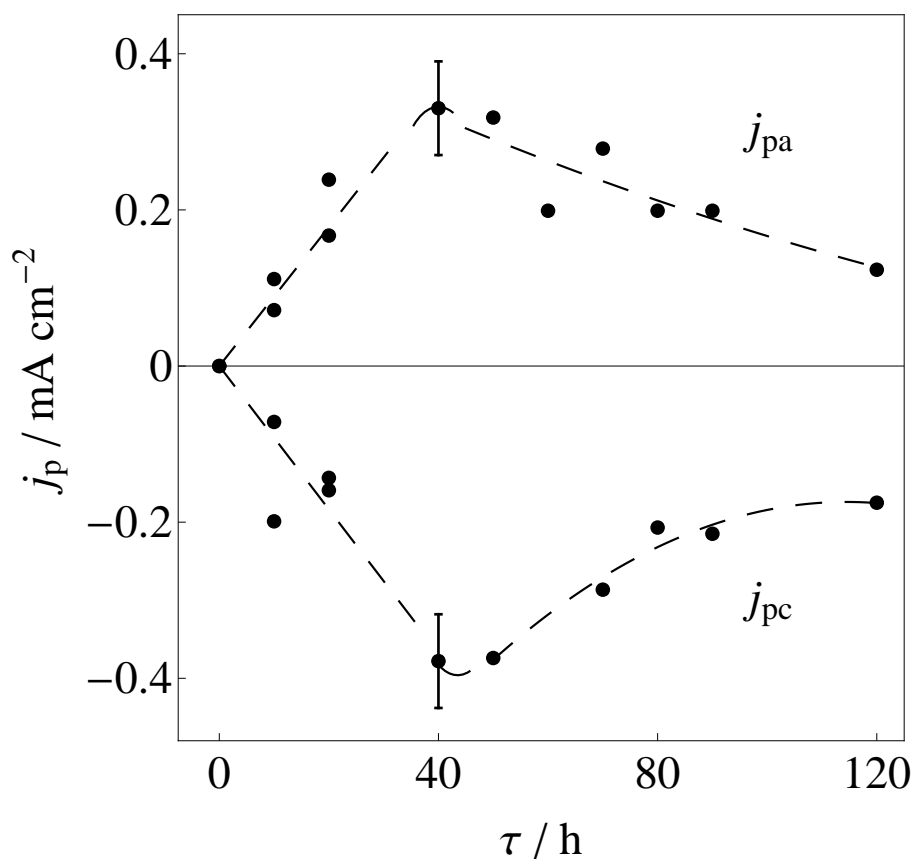


FIGURE 4.15 – Variation des courants de pics en oxydation et réduction, j_{pa} et j_{pc} pour l'insertion et extraction d'hydrogène en fonction du temps de recuit cumulé pour $\text{TiC}_{0,60}$.

L'étude électrochimique réalisée pour $\text{TiC}_{0,60}$ a été répétée pour les pièces de compositions $\text{TiC}_{0,80}$, $\text{TiC}_{0,70}$, $\text{TiC}_{0,65}$ et $\text{TiC}_{0,55}$ compris entre $\tau = 0$ et 40 h. La Fig.4.16.a, b, c et d présente les voltampérogrammes cycliques correspondant.

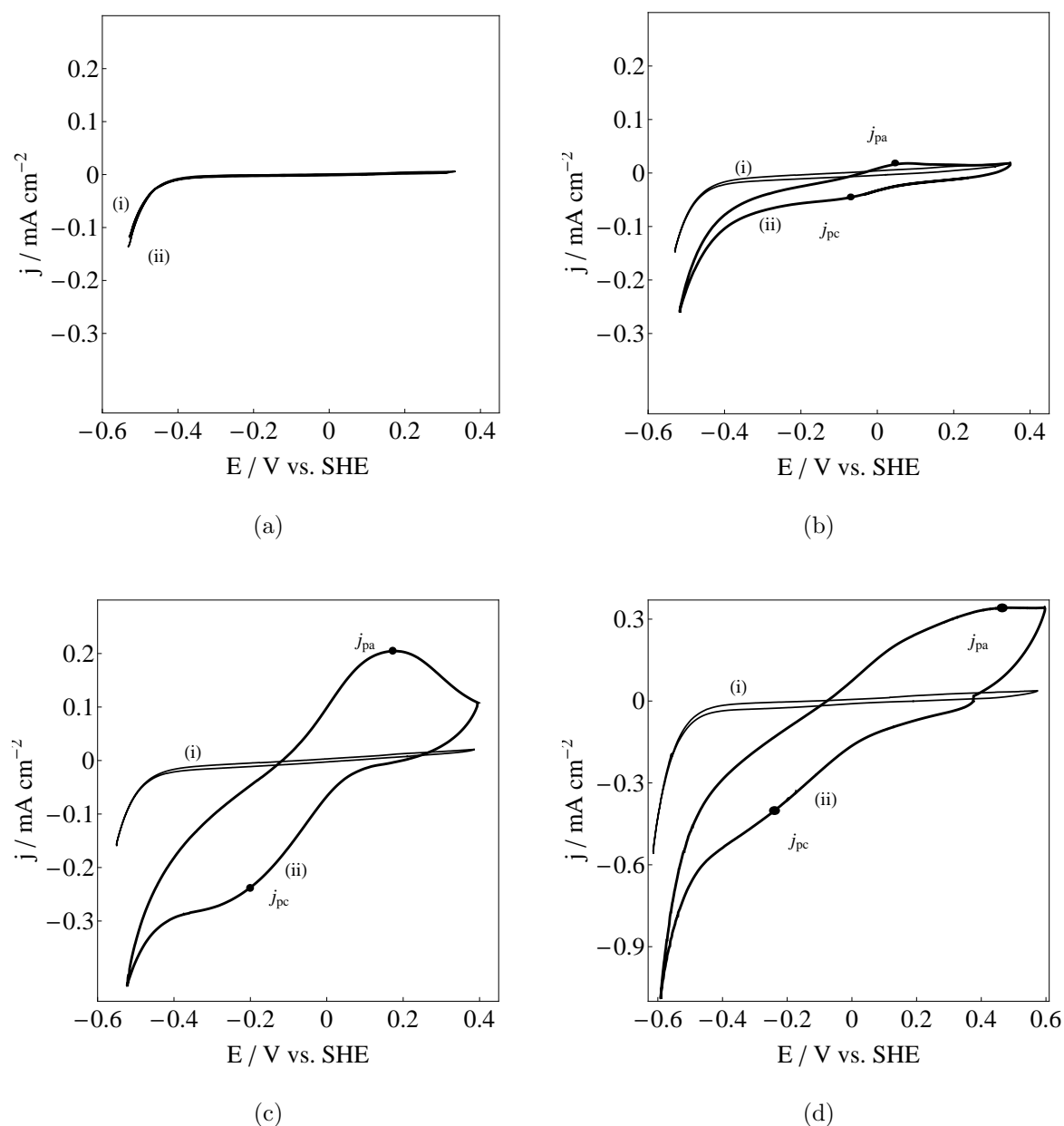


FIGURE 4.16 – Voltampérogramme cyclique de (a) $\text{TiC}_{0,80}$ (b) $\text{TiC}_{0,70}$ (c) $\text{TiC}_{0,65}$ et (d) $\text{TiC}_{0,55}$ non recuits (courbe i) et recuits pendant 40 h (courbe ii) à 730°C (balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Pour la composition $\text{TiC}_{0,8}$, le courant mesuré reste faible quel que soit le temps de recuit et change peu par rapport au non recuit comme illustré à la Fig.4.16.a. Le voltampérogramme cyclique de $\text{TiC}_{0,55}$ obtenu après 40 h de recuit présente une forme un peu différente avec des vagues de courant anodique et cathodique moins bien définies mais permettant cependant de déterminer les courants de pics j_{pa} et j_{pc} .

Pour les autres stœchiométries, après 40 h de recuit, les deux vagues de courant en oxydation et en réduction sont de nouveau visibles, sensiblement aux même valeurs de potentiel que $\text{TiC}_{0,60}$, à savoir $-0,2 \text{ V/SHE}$ et $+0,2 \text{ V/SHE}$. Les courants de pics j_{pc} et j_{pa} mesurés pour des temps de recuit de 40 h valent respectivement $0,018 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $-0,038 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour $\text{TiC}_{0,70}$, $-0,204 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $0,219 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour $\text{TiC}_{0,65}$, $-0,378 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $0,335 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour $\text{TiC}_{0,55}$.

La Fig.4.17 retrace l'évolution des courants de pics j_{pc} et j_{pa} en fonction de la stœchiométrie pour un temps de recuit de 40 h. On voit que les courants de pics j_{pa} et j_{pc} partent d'une valeur absolue maximale pour $\text{TiC}_{0,55}$ et $\text{TiC}_{0,60}$, puis décroissent linéairement jusqu'à s'annuler pour une composition un peu supérieure à $\text{TiC}_{0,70}$, et enfin deviennent nuls au-dessus.

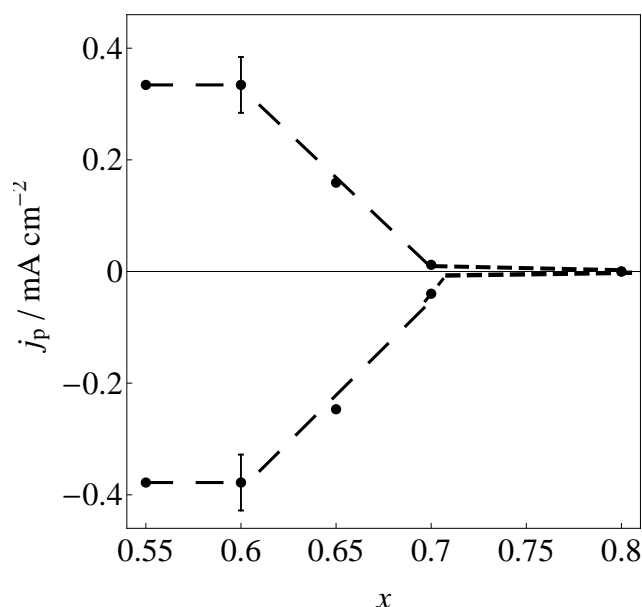
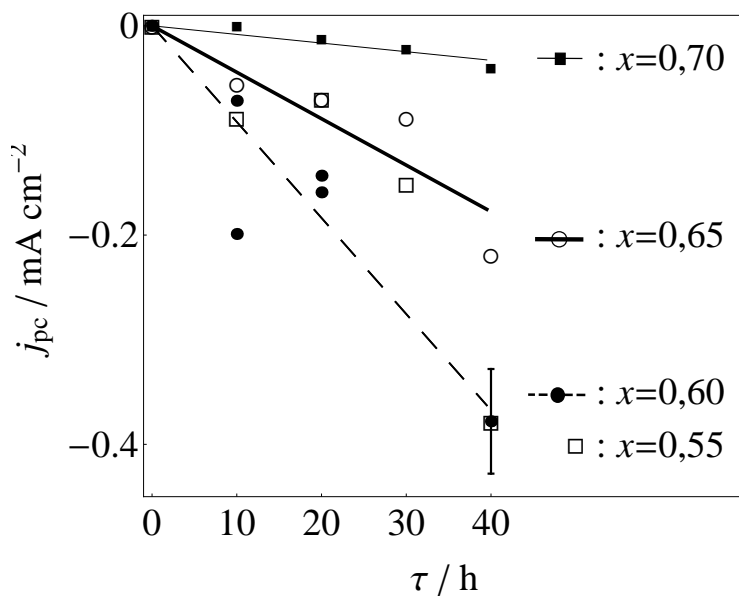


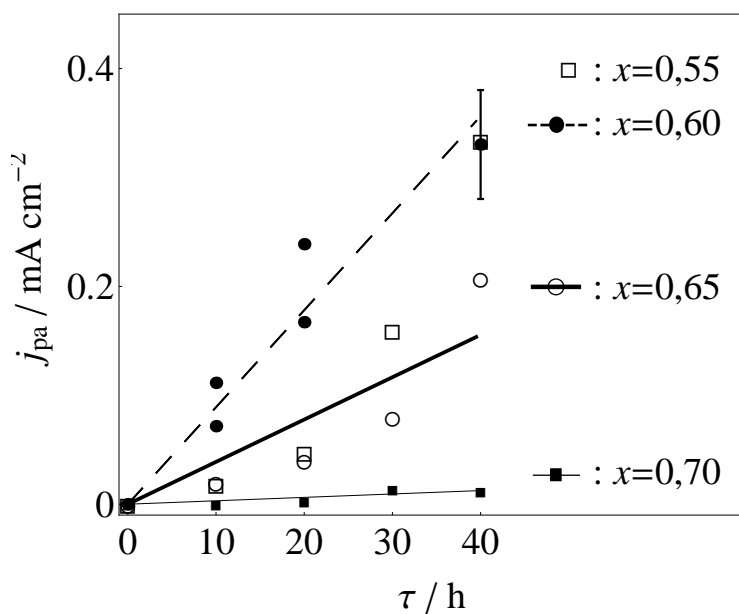
FIGURE 4.17 – Variation des courants de pics j_{pa} et j_{pc} en fonction de la teneur en carbone du carbure TiC_x recuit 40 h.

Les courants anodiques et cathodiques, j_{pc} et j_{pa} , de $\text{TiC}_{0,70}$, $\text{TiC}_{0,65}$ et $\text{TiC}_{0,55}$ ont été mesurés pour tous les différents temps de recuit, de 0 à 40 h. Le résultat est présenté aux Fig.4.18a et Fig.4.18b. Pour tous les temps de recuit τ , les courants de pics en réduction j_{pc} , correspondant à l'insertion d'hydrogène, diminuent avec τ pendant que les courants de pic en oxydation j_{pa} , correspondant à l'extraction d'hydrogène, augmentent symétriquement. Cependant, la pente est de plus en plus importante avec la baisse de la teneur en carbone,

mais on peut constater que les résultats obtenus pour la composition $\text{TiC}_{0,55}$ présentent un caractère aléatoire prononcé, suggérant à nouveau la démixion de ce carbure en cours de traitement thermique de recuit, faisant apparaître du titane.



(a)



(b)

FIGURE 4.18 – Variation des courants de pics (a) j_{pc} et (b) j_{pa} en fonction de la stoechiométrie des carbures et du temps de recuit τ .

Afin de le confirmer, la composition $\text{TiC}_{0,50}$ qui présente beaucoup de titane métal résiduel a été synthétisée dans les conditions décrites au §4.1 (cf. son diffractogramme X à la Fig.4.19).

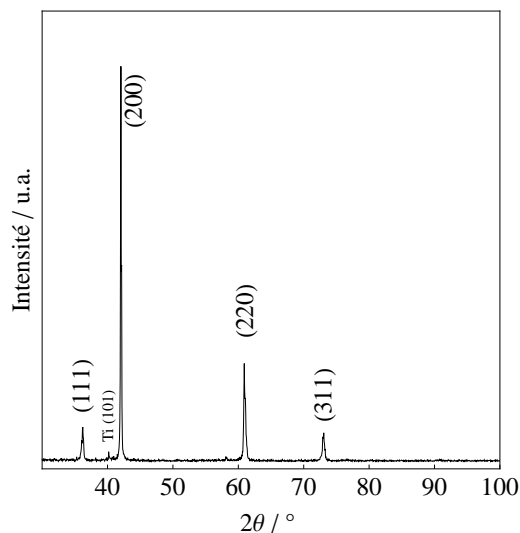


FIGURE 4.19 – Diffractogramme X de $\text{TiC}_{0,50}$ obtenu par frittage naturel.

Le voltampérogramme cyclique obtenu est alors présenté à la Fig.4.20, qui montre des vagues de courant déformées de façon semblable à celles de la Fig.4.16.d probablement dues à l'insertion de l'hydrogène dans le titane. Ce résultat tend à confirmer que le carbure $\text{TiC}_{0,55}$ après 40 h de recuit contient des traces de titane dans la phase trigonale ($R\bar{3}m$).

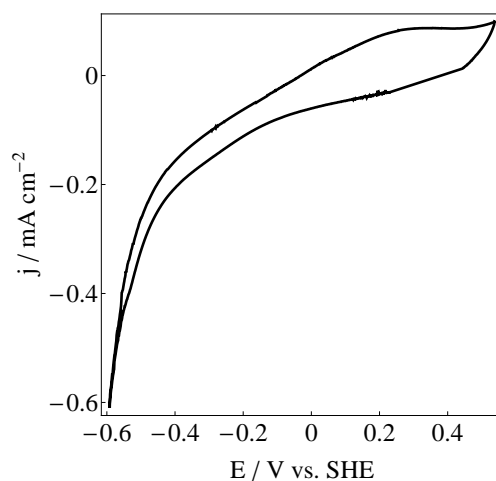


FIGURE 4.20 – Voltampérogramme cyclique de $\text{TiC}_{0,50}$ (balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

4.3.2 Discussion

4.3.2.1 Mécanisme de l'insertion d'hydrogène

Pour $\text{TiC}_{0,60}$, l'étude par diffraction des rayons X a révélé que le maximum de phase $R\bar{3}m$ est obtenu pour $\tau = 40$ h de recuit. L'étude électrochimique a montré que c'est précisément à ce temps de recuit que l'insertion d'hydrogène est optimale dans le carbure. A partir cette observation, on peut étudier l'hypothèse que la phase $R\bar{3}m$ soit responsable de la diffusion d'hydrogène dans le carbure, mais il faut expliquer pourquoi la phase de structure $R\bar{3}m$ serait ainsi capable d'insérer l'hydrogène de manière plus importante que les autres structures. La phase ordonnée $R\bar{3}m$ consiste en une alternance de plans atomiques de carbone (111) vide et plein (cf. Fig.1.7.b). Ces plans (111) de carbone vides peuvent alors constituer un excellent chemin de diffusion de l'hydrogène comme illustré Fig.4.21. Ceci constitue une interprétation crédible pour le comportement particulier de la phase trigonale, les autres phases ne possédant pas cette caractéristique permettent une insertion d'hydrogène moindre.

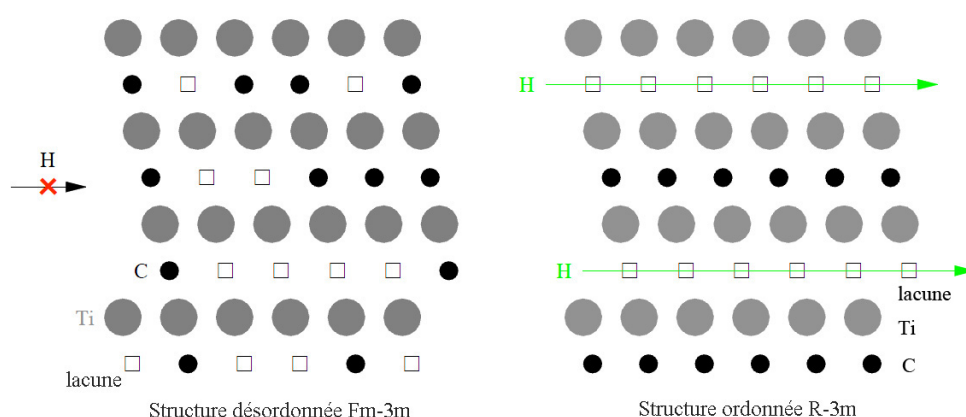


FIGURE 4.21 – Interprétation cristallographique de l'insertion d'hydrogène dans $\text{TiC}_{0,60}$.

Cette interprétation a été validée par une étude très récente [89] qui montre par calcul que l'insertion d'hydrogène dans le carbure de titane sous-stœchiométrique est possible dans les plans lacunaires.

Il faut encore rappeler que le modèle impliquant qu'un plan sur deux (111) de carbone est vide suppose une composition de $\text{TiC}_{0,50}$. Ainsi, pour des compositions en carbone plus élevées, il doit être admis que les plans vides (111) contiennent quelques atomes de carbone. Cette considération explique parfaitement le fait que l'insertion d'hydrogène

diminue progressivement pour les stœchiométries $\text{TiC}_{0,65}$ et $\text{TiC}_{0,7}$ puis s'annule pour $\text{TiC}_{0,80}$. La diffusion de l'hydrogène est alors de moins en moins facilitée dans le carbure lorsque le nombre de lacunes diminue.

Concernant la phase cubique, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, obtenue à $\tau = 120$ h, le fait que ces pièces soient capables d'insérer de l'hydrogène contrairement à celles avant recuit (cubique $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), s'explique sur la base des résultats de diffraction des rayons X : les deux phases obtenues sont de structures différentes, et, ceci est totalement cohérent en terme d'organisation des lacunes entre les deux structures. En effet, la phase initiale désordonnée $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ne donne aucune voie pour la diffusion de l'hydrogène contrairement à la phase finale $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ qui présente certains plans de carbone (111) partiellement vides.

Afin de vérifier que l'ordonnement des atomes du carbure de titane est bien responsable de l'insertion d'hydrogène, une pièce de $\text{TiC}_{0,60}$ obtenue par frittage sous charge (§ 3.1.2), de structure ordonnée, a été portée à 2100°C (température à laquelle la phase $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ est formée cf. §4.1) pendant 1 h dans le four Nabertherm. Le diffractogramme X obtenu après ce traitement thermique est présenté à la Fig.4.22, montrant que le carbure présente alors une structure cubique $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (fiche PDF 04-004-6989).

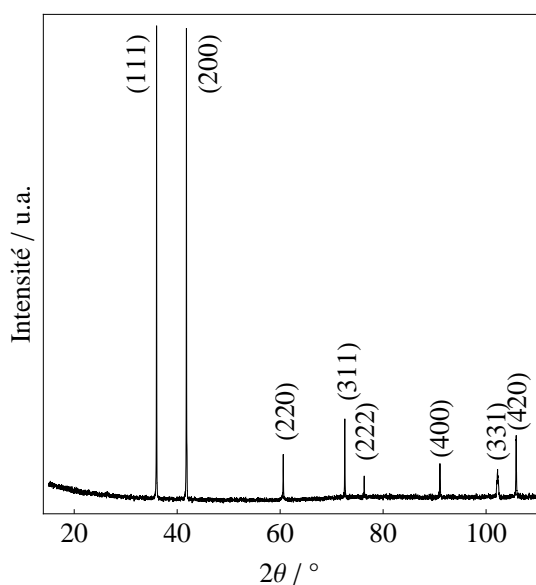


FIGURE 4.22 – Diffractogramme X de $\text{TiC}_{0,60}$ fritté sous charge ayant subi par la suite un traitement thermique à 2100°C pendant 1h.

La Fig.4.23 présente le voltampérogramme cyclique obtenu après électrolyse à $E = -1,4$ V/SHE durant 900 s de ce nouveau carbure. Celui-ci est comparé au voltampérogramme cyclique de $\text{TiC}_{0,60}$ de la Fig.3.13. L'effet d'un traitement thermique à haute température est immédiat, le courant mesuré chute jusqu'à une valeur d'environ $0,13 \text{ mA.cm}^{-2}$ indiquant une forte diminution de l'insertion d'hydrogène. Ce résultat démontre que la phase ordonnée permet l'insertion d'hydrogène contrairement à la phase cubique désordonnée $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ qui se forme au-dessus de 800°C .

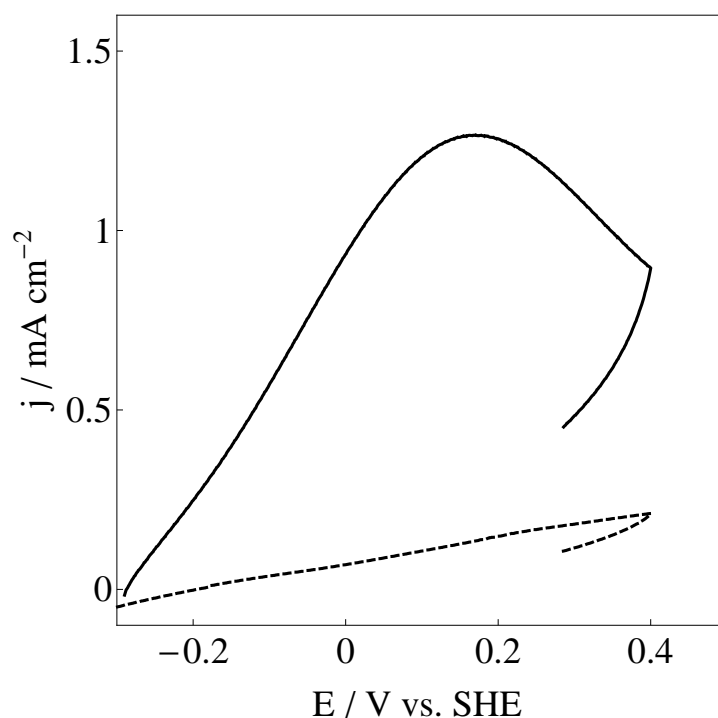


FIGURE 4.23 – Voltampérogrammes cycliques de $\text{TiC}_{0,60}$ fritté sous charge avant (trait plein) et après (trait pointillé) traitement thermique à 2100°C , et après électrolyse à $E = -1,4$ V/SHE durant 900 s (balayage de 25 mV.s^{-1}).

La Fig.4.24 montre les voltampérogrammes cycliques de $\text{TiC}_{0,60}$ de structure $\text{R}\bar{3}\text{m}$ (obtenue pour 40 h de recuit) enregistrés à 5 mV.s^{-1} . Les points correspondent à l'électrode immobile et le trait à une vitesse de rotation de l'électrode de 2000 tours.min⁻¹. Aucune différence notable ne peut être observée entre les deux voltampérogrammes cycliques. Ce résultat indique qu'il n'y a pas de limitation de transport de masse en solution et que la concentration en H^+ à la surface de l'électrode est constante durant toute la durée des mesures et égale à la concentration au cœur de la solution. L'étape cinétiquement limitante de la réaction est donc située à la surface ou à l'intérieur du matériau.

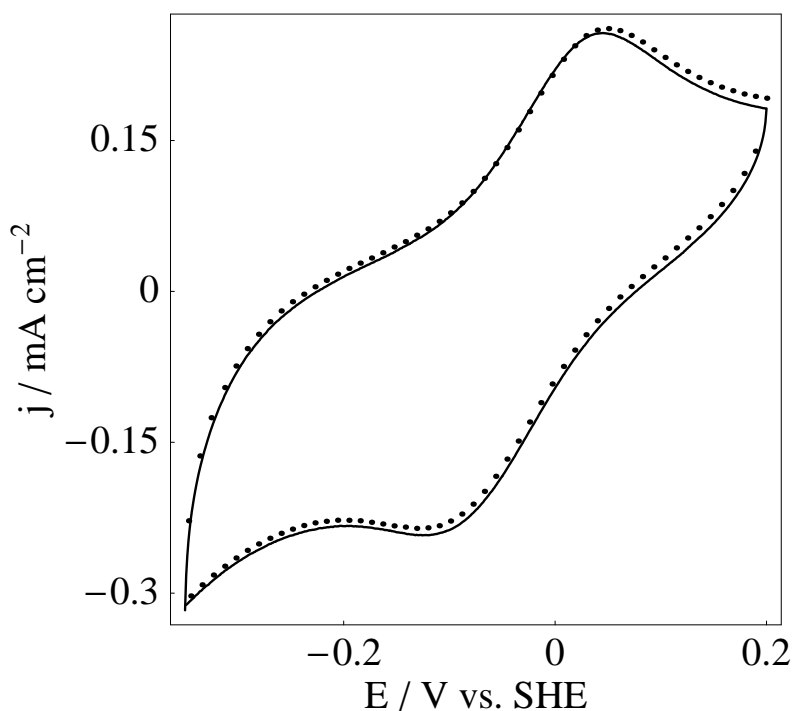


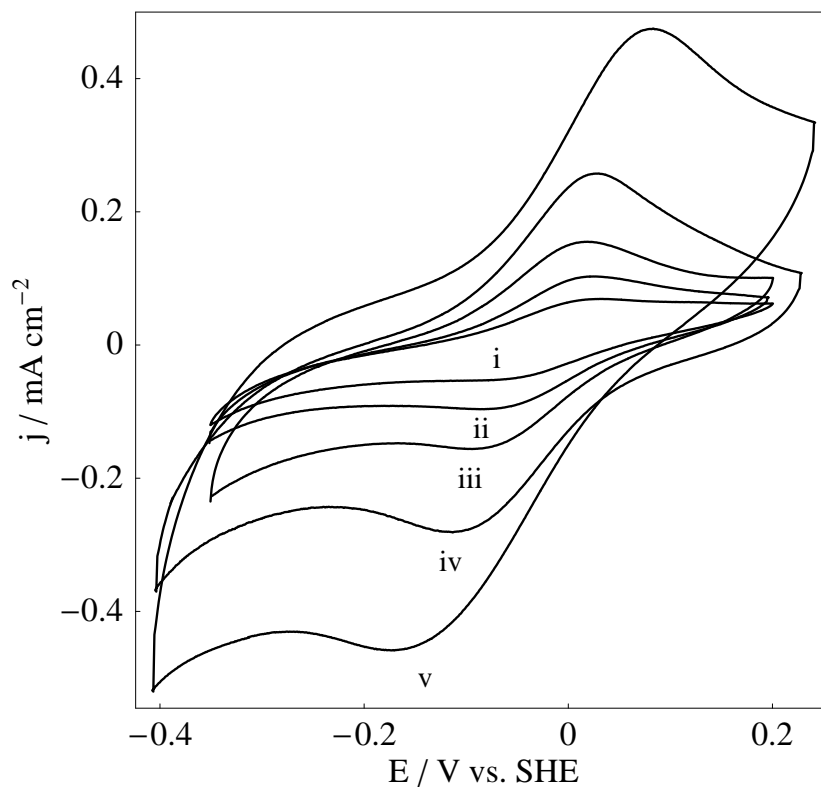
FIGURE 4.24 – Voltampérogramme cyclique de $\text{TiC}_{0,60}$ à $\tau = 40$ h avec l'électrode (WE) immobile (points) et tournant à $2000 \text{ tours min}^{-1}$ (trait) (balayage de 5 mV.s^{-1}).

Maintenant, il est possible de rechercher quelle est l'étape limitante de l'insertion de l'hydrogène dans le carbure en considérant que les courants de pics j_{pc} et j_{pa} . S'il s'agit d'une réaction purement de surface, leurs valeurs doivent s'aligner dans une représentation $j_p = f(v)$ tandis qu'elles doivent dépendre de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel, \sqrt{v} , si l'étape limitante est la diffusion comme indiquée par l'équation Randles-Sevcik, écrite pour une diffusion linéaire en milieu semi-infini [90] :

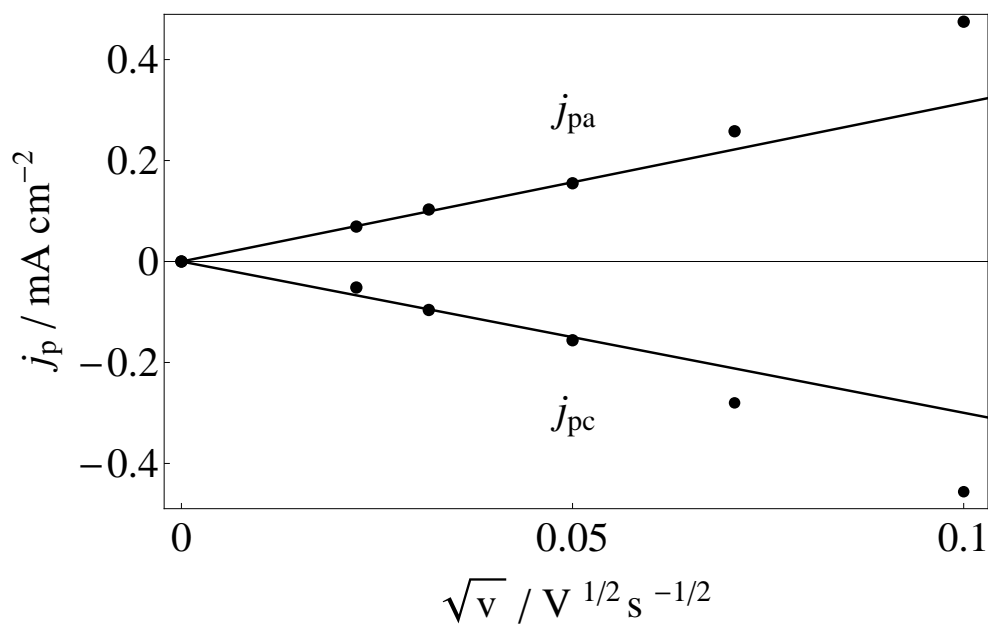
$$j_p = \pm 0,4463FC_0\sqrt{\frac{vDF}{RT}} \quad (4.3)$$

Dans cette équation, D correspond au coefficient de diffusion de l'hydrogène, F la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), R la constante des gaz parfait ($8,315 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température, C_0 représentant la concentration en lacunes de carbone.

Cette équation est seulement valide pour des systèmes réversibles (Nernstiens) avec une différence de potentiel de pics, $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$ [90]. De par sa symétrie la Fig.4.25.a indique que la réaction est quasi-réversible, avec une différence de potentiel de pics ΔE_p d'environ 110 mV .



(a)



(b)

FIGURE 4.25 – (a) Voltampérométrie cyclique de $\text{TiC}_{0,6}$ à $\tau = 40\text{h}$ pour différentes vitesses de balayage : (i) 0,5 ; (ii) 1 ; (iii) 2,5 ; (iv) 5 ; (v) 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) j_p en fonction \sqrt{v} .

Les courants de pics j_{pc} et j_{pa} , correspondant aux voltampérogrammes cycliques de la Fig.4.25.a, sont représentés en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel à la Fig.4.25.b : à de faibles vitesses de balayage ($\leq 5 \text{ mV.s}^{-1}$), une variation linéaire peut être observée, indiquant donc un processus contrôlé par la diffusion [90]. La dérive observée aux grandes vitesses de balayage peut être expliquée par deux raisons. Premièrement, lorsque la vitesse de balayage est élevée seulement une petite quantité d'hydrogène est insérée dans le matériau, rendant sa diffusion plus facile. Deuxièmement, le courant de fond et la résistance non compensée peuvent déformer les voltampérogrammes cycliques induisant une dépendance non linéaire de j_p en fonction de \sqrt{v} spécialement visible aux vitesses de balayage élevées.

Afin d'estimer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le carbure, la valeur de la concentration maximale en lacunes de carbone C_0 est nécessaire. Dans le but de simplifier les calculs, $\text{TiC}_{0,60}$ est considéré comme cubique de paramètre de maille $a = 0,4311 \text{ nm}$, chaque maille contenant quatre atomes de Ti, $4 \times 0,60 = 2,40 \text{ C}$ et $4 \times 0,40 = 1,60$ lacunes. Dans ces conditions, en supposant que l'hydrogène occupe, au plus, toutes les lacunes, sa concentration ne peut excéder la valeur C_0 soit :

$$C_0 = \frac{1,6}{(N_a \times a^3)} = 3,32 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3} \quad (4.4)$$

N_a étant la constante d'Avogadro ($6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Les pentes de la partie linéaire de la Fig.4.25.b permettent de calculer la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène à partir de l'équation (4.3) par :

$$D = \frac{j_p^2 \times RT}{vF^3 \times (0,4463C_0)^2} \quad (4.5)$$

soit :

$$D \approx 1,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (4.6)$$

Ce résultat est proche de $4,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, qui est la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans TiO à travers les lacunes d'oxygène [53].

En conclusion, l'insertion électrochimique d'hydrogène dans le carbure de titane sous-stœchiométrique est possible sous deux conditions : une teneur en carbone faible, inférieure à $\text{TiC}_{0,70}$ et la présence d'une structure cristallographique où les lacunes sont ordonnées. Les résultats ont montré que l'insertion d'hydrogène est maximale pour la composition $\text{TiC}_{0,60}$ lorsque celui adopte la structure ordonnée trigonale $R\bar{3}m$ après un temps de recuit assez long de 40 h à 730°C . Sur la base de considérations cristallographiques, la diffusion de l'hydrogène dans le matériau s'avère hautement facilitée par la présence de plans (111) de carbone vides dans la phase ordonnée trigonale. L'étude électrochimique pour $\text{TiC}_{0,60}$ a montré que l'étape limitante de l'insertion d'hydrogène est la diffusion, avec un coefficient de diffusion assez faible comparé à d'autres matériaux candidats pour le stockage d'hydrogène, pour lesquels il peut atteindre 10^{-9} à $10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [49, 50, 85–88].

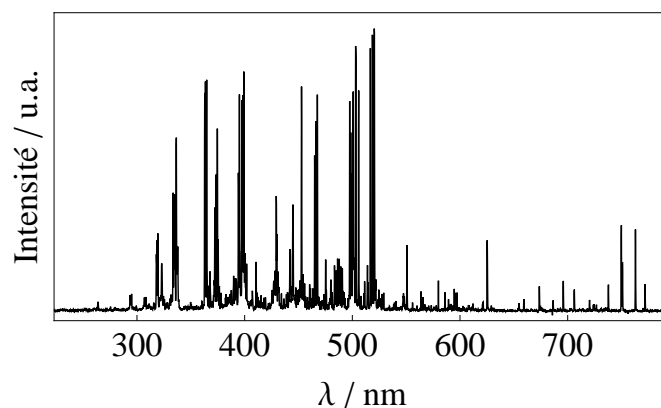
Chapitre 5 :

**Insertion électrochimique
d'hydrogène dans le carbure TiC_x
obtenu par PVD**

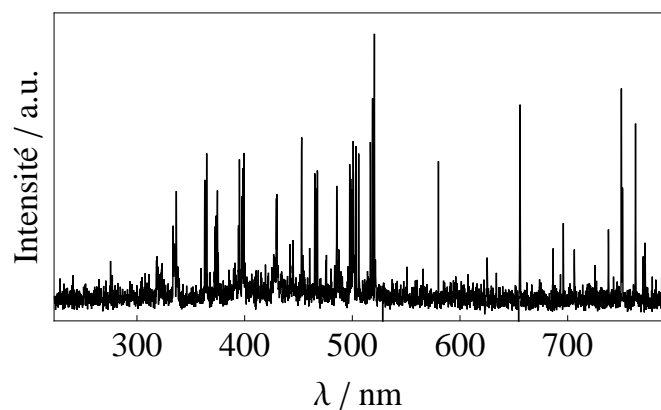
L'élaboration par pulvérisation cathodique magnétron de couches minces de carbure de titane est connue dans la Littérature [77, 91–96]. D'abord, il s'agit ici de suivre la formation du carbure de titane en fonction de la quantité de benzène utilisée. Les dépôts ainsi obtenus sont ensuite qualifiés en électrochimie concernant leur aptitude à stocker l'hydrogène.

5.1 Procédé d'élaboration

Les spectres de la lumière émise par le plasma constituent un bon indicateur de la réaction [72] et ils ont donc été enregistrés en fonction du débit en benzène. La Fig.5.1 présente un exemple de spectre large obtenu pour 0 et 30 sccm.



(a)



(b)

FIGURE 5.1 – Spectre d'émission obtenu pour des débits de benzène introduit de (a) 0 sccm et (b) 35 sccm.

Parmi ces raies, seules le plus intenses ont été suivies. On note ici par "*" tout état excité de l'espèce considérée. Les longueurs d'onde correspondant à la désexcitation des états excités Ar^* , Ti^* , Ti^{+*} et H^* sont rapportées dans le tableau 5.1.

Eléments	Ar	Ti	Ti^+	H alpha
λ / nm	749,7	520,5	374,7	657,8

Tableau 5.1 – Longueurs d'onde des principaux états émissifs.

L'influence de l'apport de carbone par le benzène sur les raies correspondant à la désexcitation des états excités Ar^* , H^* , Ti^* et Ti^{+*} est reportée aux Fig.5.2.a, b, c et d respectivement, pour 0, 22, 31 et 35 sccm.

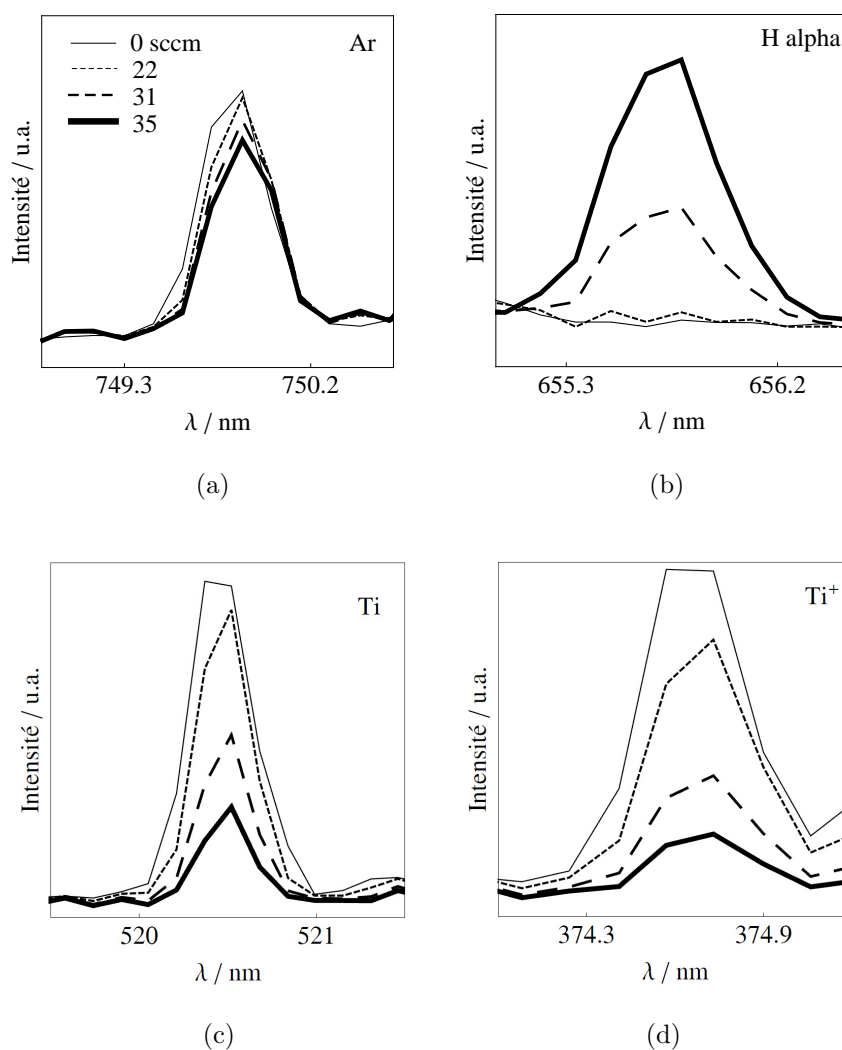


FIGURE 5.2 – Raies correspondantes à la désexcitation des éléments : (a) Ar^* , (b) $\text{H}^*_{\text{alpha}}$, (c) Ti^* et (d) Ti^{+*} pour des débits de benzène de 0, 22, 31 et 35 sccm.

On remarque que l'intensité de Ar^* est peu affectée par l'introduction de benzène contrairement à celles de Ti^* , Ti^{+*} qui augmentent et de H^* qui diminuent. La variation des intensités maximum de ces raies pour tous les débits est représentée à la Fig.5.3.

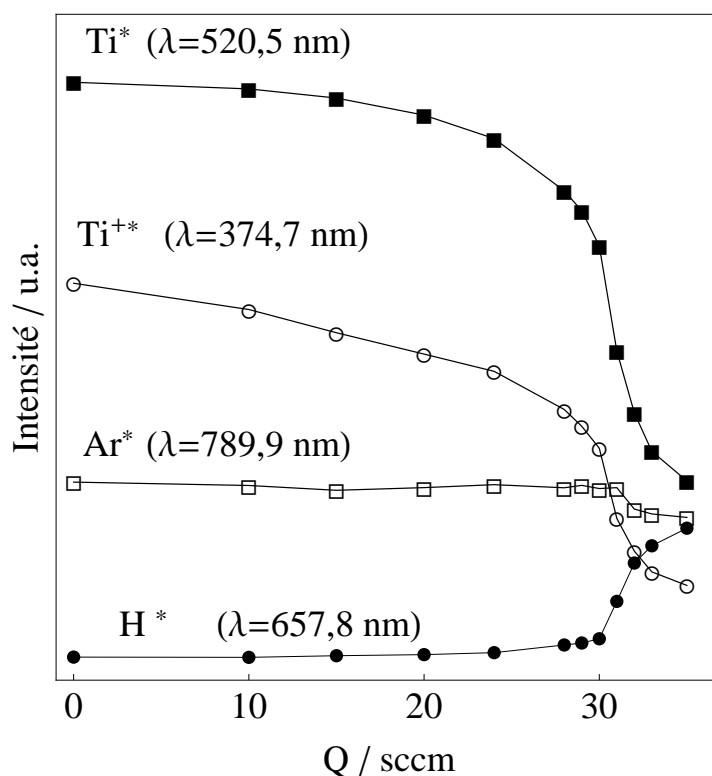


FIGURE 5.3 – Intensité des raies en fonction du débit en benzène.

Les intensités lumineuses dues à la désexcitation des états excités du titane, Ti^* et Ti^{+*} , diminuent progressivement avec l'apport de benzène jusqu'à 28 sccm, puis on constate une chute brutale, avant un début de stabilisation à partir d'environ 35 sccm. Concernant l'intensité de l'hydrogène, celle-ci augmente légèrement dès 24 sccm puis fortement à partir de 30 sccm et se stabilise vers 35 sccm. Les intensités de l'argon restent stables en fonction du débit de benzène bien qu'une légère baisse soit observée à 30 sccm.

La variation de la polarisation de la cathode en fonction du débit de benzène est présentée à la Fig.5.4. On remarque que la polarisation augmente avec le débit pour atteindre son maximum à 30 sccm, puis diminue au delà.

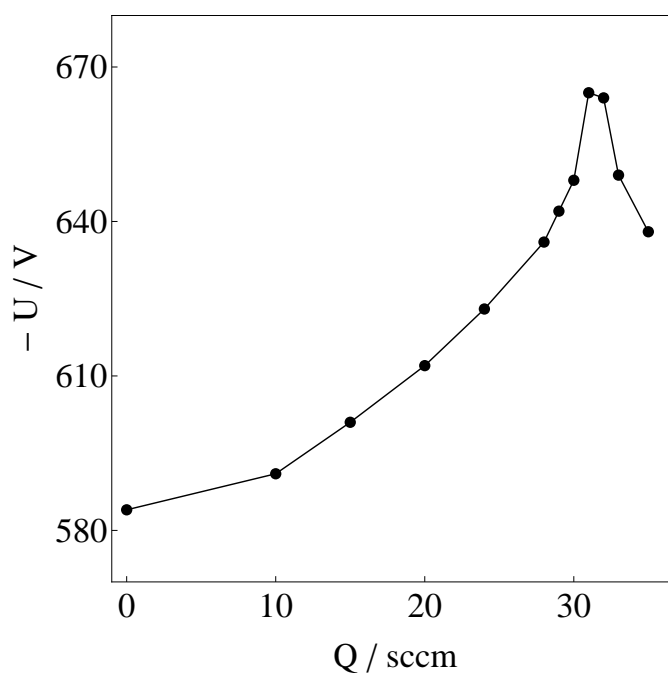
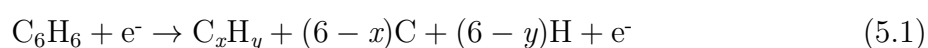


FIGURE 5.4 – Variation de la polarisation de la cathode (Ti) en fonction du débit de benzène.

La dissociation du benzène produit des atomes H pouvant être excités dans le plasma. L'intensité des espèces H^* augmente avec le débit de benzène mettant en évidence la dissociation progressive du précurseur (par collisions avec les électrons du plasma) et donc l'augmentation progressive de la teneur en carbone dans le plasma comme dans la réaction :



Lors de l'apport progressif en benzène, le régime de pulvérisation passe d'un régime de pulvérisation du titane élémentaire à celui de « paquets » [97] du composé TiC qui se forme sur la cible :



Le titane issu de la pulvérisation de TiC ou de la cible peut ensuite être excité dans la phase vapeur du plasma. L'augmentation du débit a pour effet la diminution du rendement de pulvérisation (nombre d'atomes expulsés/nombre d'ions d'argon incidents).

En effet, le carbure de titane, formé en surface de la cible par réaction des espèces réactives carbonées avec Ti se pulvérise plus difficilement [77], probablement dû au fait de son énergie de sublimation ou de sa dureté plus élevée. Cette considération explique la baisse des intensités de Ti^* et Ti^{+*} avec le débit de benzène. Le fait que les intensités de Ti^* , Ti^{*+} et H^* alpha en fonction du débit de benzène se stabilisent, à environ 35 sccm, indique que le rendement de pulvérisation est alors le plus faible. En d'autres mots, il y a moins de TiC pulvérisé que de TiC formé à la surface de la cible (la surface réactive de la cible étant probablement entièrement recouverte de TiC à ce moment là). Cette valeur de 35 sccm constitue donc le débit nécessaire pour pulvériser TiC stœchiométrique.

Le potentiel cathodique varie dès l'introduction de benzène ce qui indique une modification de la nature et des propriétés de la cible et/ou du plasma. En effet, du fait de travailler à puissance constante appliquée sur la cathode, l'augmentation de sa polarisation avec le débit de benzène, dont le maximum est atteint à 30 sccm, peut s'expliquer par une augmentation de sa résistivité électrique due à la formation progressive de TiC à sa surface, lequel est moins bon conducteur électrique ($50 \mu\Omega.\text{cm}$) que le titane ($39 \mu\Omega.\text{cm}$) [94]. La diminution observée par la suite pourrait être attribuée à la présence de carbone libre, qui est, lui, meilleur conducteur électrique ($35 \mu\Omega.\text{cm}$) que TiC ou par une modification de la pression du plasma. En effet, l'augmentation brutale de la pression à 30 sccm (pouvant être interprétée comme la saturation de la cible en espèces carbonées), comme l'illustre la Fig.5.5, conduit en première approximation à une augmentation importante de la concentration en ions dans le plasma et donc à celle du flux d'ions sur la cathode, augmentant ainsi le courant. En travaillant à puissance constante, l'augmentation du courant provoque alors une diminution du potentiel de la cathode comme observé sur la Fig.5.4 à partir de 30 sccm.

Du fait du maximum de polarisation à 30 sccm, il semble que le maximum de la pulvérisation du carbure stœchiométrique ait lieu pour ce débit.

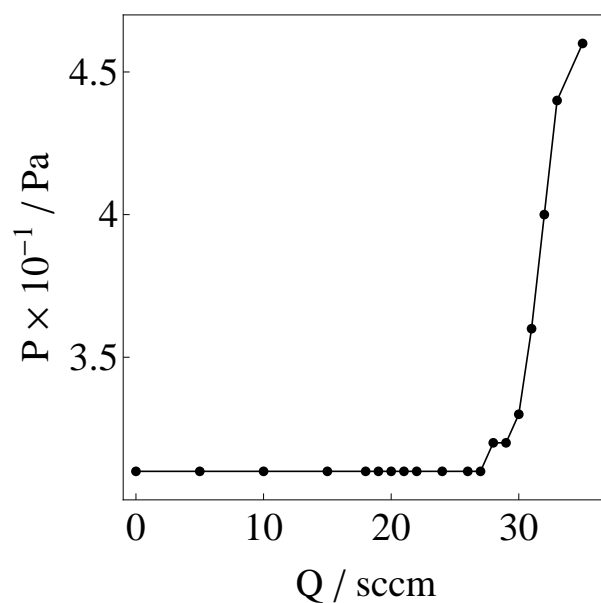


FIGURE 5.5 – Variation de la pression P dans le réacteur en fonction du débit Q de benzène.

La Fig.5.6 donne l'épaisseur des couches minces déposées sur des plots d'acier, mesurée au profilomètre, en fonction du débit de benzène utilisé avec les paramètres expérimentaux décrits § 2.3.2.

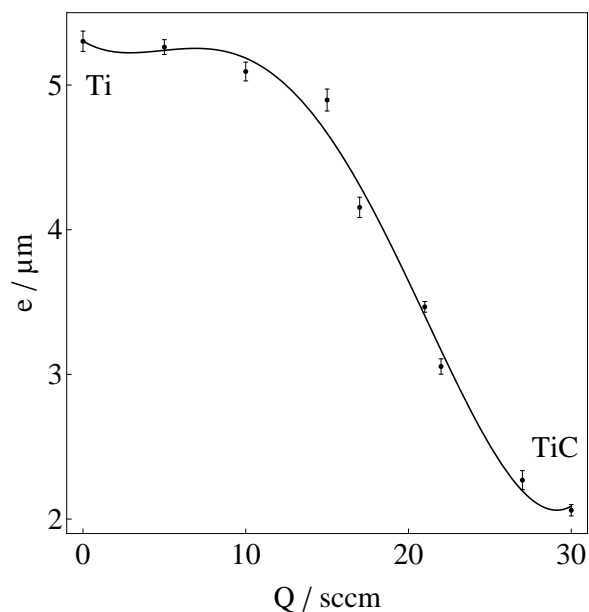


FIGURE 5.6 – Variation de l'épaisseur du dépôt (titane ou carbure de titane) en fonction du débit Q de benzène.

On remarque que l'épaisseur des couches minces déposées diminue avec l'augmentation du débit de benzène correspondant à une baisse de la vitesse de pulvérisation. Ainsi qu'expliqué plus haut, ceci s'explique par le fait que le carbure de titane formé est plus difficile à pulvériser que le titane pur [77]. La variation de l'épaisseur se stabilise pour un débit de benzène de 30 sccm ce qui indique que le rendement de pulvérisation est alors le plus faible.

Ainsi, il y a une bonne corrélation des évolutions de la polarisation de la cathode, de l'épaisseur et des intensités des raies correspondantes à la désexcitation des états excités Ar^* , H^* alpha, Ti^* et Ti^{+*} en fonction du débit de benzène.

5.2 Etude structurale du dépôt

Les diagrammes de diffraction X des couches déposées en fonction du débit de benzène utilisé sont montrés Fig.5.7.

Le diffractogramme X du substrat en acier est aussi présenté (structure cubique centrée du fer, correspondant à la fiche PDF 00-006-0696). Comme attendu, la couche déposée sans apport de carbone (i.e. 0 sccm) est identifiée comme étant du titane hexagonal (PDF 00-044-1294) provenant de la cible. Pour les faibles débits de benzène (5-15 sccm), les pics du substrat ne sont quasiment plus visibles (seule une faible réflexion Fe(110) est encore observable), ce qui signifie que l'épaisseur du dépôt est suffisante pour que le substrat sous-jacent ne soit pas atteint par les rayons X (épaisseur supérieure à 5 μm). On note également que les grains du dépôt sont orientés préférentiellement puisqu'un seul pic (accompagné du faible pic (100) du titane) est visible. Pour les débits de 10 et 15 sccm, le pic glisse vers les petits angles en s'élargissant, ce qui pourrait signifier qu'une certaine quantité de carbone a pénétré dans la structure du métal ou bien que le titane métallique et le carbure de titane se déposent simultanément et que les pics Ti (002) et TiC (111) se recouvrent. En effet, le pic principal pour 15 sccm peut être considéré comme la somme de 2 sous-pics comme l'illustre la Fig.5.8 mais leur position angulaire ne correspond pas exactement à celle des pics considérés de ces deux matériaux.

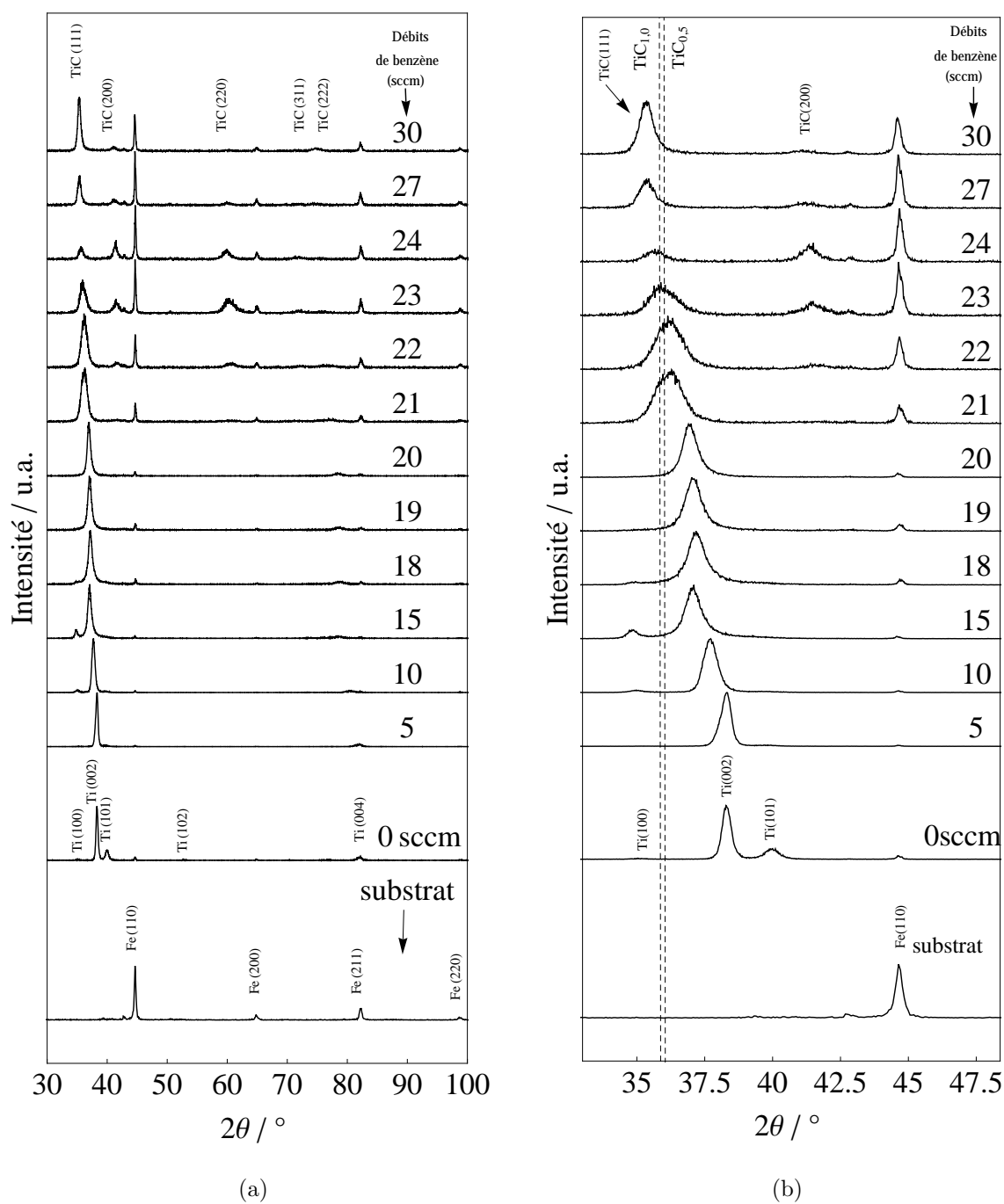


FIGURE 5.7 – Diffractogrammes X des couches minces obtenues en fonction du débit de benzène.

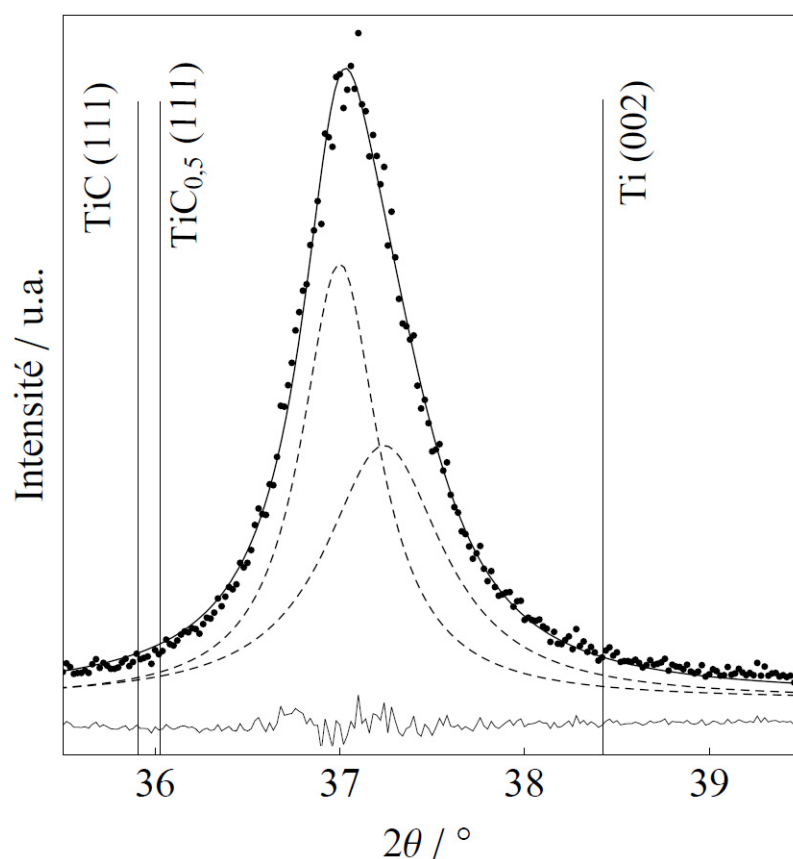


FIGURE 5.8 – Désommission du pic principal à $2\theta \approx 37^\circ$ pour un débit de benzène de 15 sccm. Points : données expérimentales. Lignes : résultat de l'ajustement de profil des pics. Trait en dessous : différence entre les données et la courbe d'ajustement. Lignes pointillées : sous-pics d'ajustement fournis par le logiciel Peakoc.

A partir des débits de 18 sccm, le pic principal du substrat (Fe (110)) redevient bien visible indiquant que l'épaisseur du dépôt est plus faible qu'aux débits inférieurs. Ce pic croît avec le débit, et d'autres pics du substrat apparaissent, confirmant la progressive diminution d'épaisseur du dépôt, en cohérence avec les mesures de profilométrie de la Fig.5.6.

Enfin, pour des débits supérieurs à 22 sccm, les pics du dépôt correspondent globalement à ceux du carbure TiC (réflexions (111) et (200)). Le fait qu'il n'y ait qu'un pic principal (111) du carbure TiC indique une orientation préférentielle des grains, possiblement liée à l'orientation des grains du substrat sous-jacent. La largeur de pics, importante, peut signifier une faible cristallinité ou une faible taille de grains (nanométrique) ou encore une composition mal définie. Les travaux de la littérature font aussi état de telles observations [77,91–96].

Afin de mieux visualiser l'influence de l'apport de carbone, la Fig.5.7.b se concentre sur la plage angulaire de $2\theta = 33$ à 48° où il est clairement visible que l'apport de carbone a pour conséquence le décalage progressif du pic principal illustré par la Fig.5.9 qui présente l'évolution de la distance interréticulaire correspondant au pic principal de la Fig.5.7.b en fonction du débit de benzène.

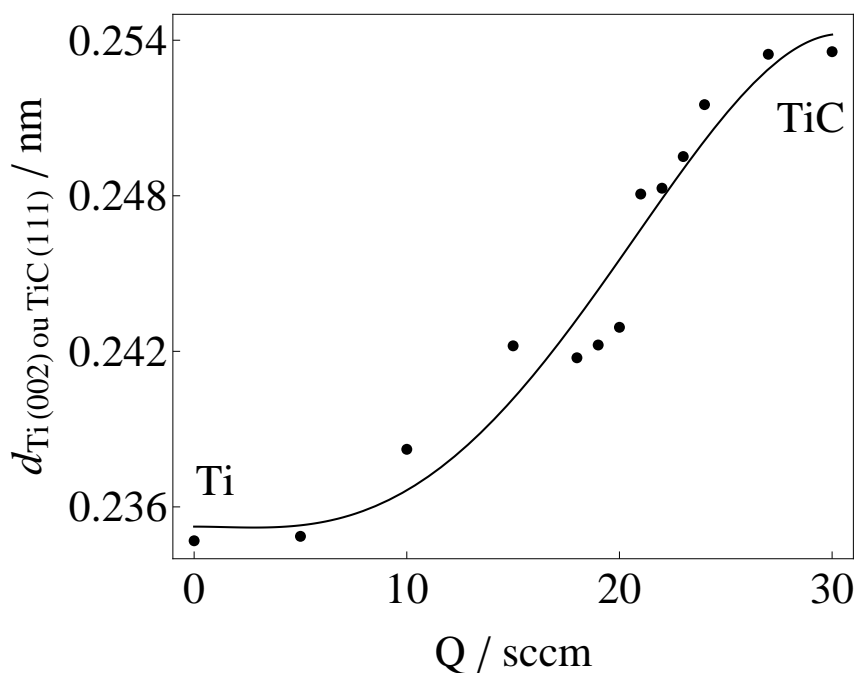


FIGURE 5.9 – Variation en valeur de distance interréticulaire, d , du pic principal de la Fig.5.7.b en fonction du débit Q du benzène.

Compte tenu de la largeur de ce pic et parfois de sa dissymétrie, les valeurs de d comportent une incertitude importante, au moins pour les débits de benzène compris entre 15 et 24 sccm. A cette remarque près, il est surprenant de constater le caractère continu de l'évolution de la distance interréticulaire, qui évoque un glissement de composition d'une phase unique, alors que le diagramme de phase de la Fig.1.4 prévoit la présence de deux phases (αTi et Ti_2C) distinctes, aux basses teneurs en carbone, puis des phases Ti_3C_2 et Ti_6C_5 avant d'atteindre la phase sous-stœchiométrique TiC_x . De plus, le paramètre de maille de la phase carbonée ($a_0 = 4,393$ nm valeur calculée au demeurant sur la base du seul pic à $2\theta \approx 37^\circ$) est bien supérieur à celui donné dans la Littérature pour le carbure de titane (cf. Fig.1.6), et le pic à caractéristique de la phase Ti_2C ($d = 0.49791$ nm) n'a jamais été observé.

Tout se passe comme si, aux très basses températures et dans les conditions particulières de la PVD, il se formait une phase unique possiblement de structure c.f.c dès les faibles teneurs en carbone et jusqu'aux plus élevées. Sa composition, évolutive en fonction de la teneur en benzène dans le réacteur PVD, est difficile à estimer, d'autant que des auteurs [78, 79] ont signalé la possibilité d'une hydruration partielle (1 à 8 % atomiques) simultanée à la carburation qui pourrait justifier la valeur très forte du paramètre de maille. Il est aussi possible qu'une faible quantité d'argon soit piégée dans le film. Enfin, les conditions de dépôt (polarisation de -75V du substrat et faible distance cible-substrat) sont telles que le dépôt en croissance est soumis à un bombardement d'espèces énergétiques pouvant conduire à la génération de contraintes dans la couche susceptibles de modifier sensiblement les distances interréticulaires.

5.3 Etude microstructurale

La Fig.5.10 présente une image MEB de la surface du dépôt obtenu pour un débit de 22 sccm. Celle-ci montre que la couche est relativement dense présentant des pores débouchants dont la taille est estimée voisine de 2 à 3 μm .

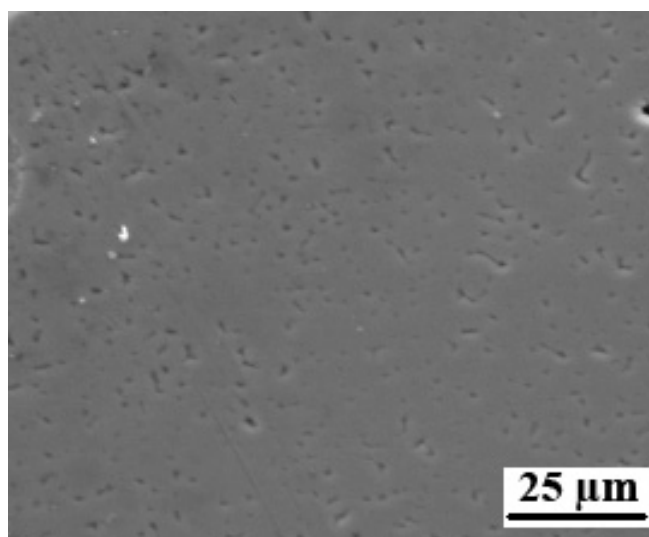


FIGURE 5.10 – Image MEB de la surface du dépôt réalisé à un débit de benzène de 22 sccm.

La Fig.5.11 montre une image de la couche obtenue en fracture. La microstructure du film est composée de grains colonnaires de $2,7 \mu m$ de hauteur et de 30 nm de largeur, allongés dans la direction de croissance. La couche apparaît dense et semble très adhérente au substrat de TiC .

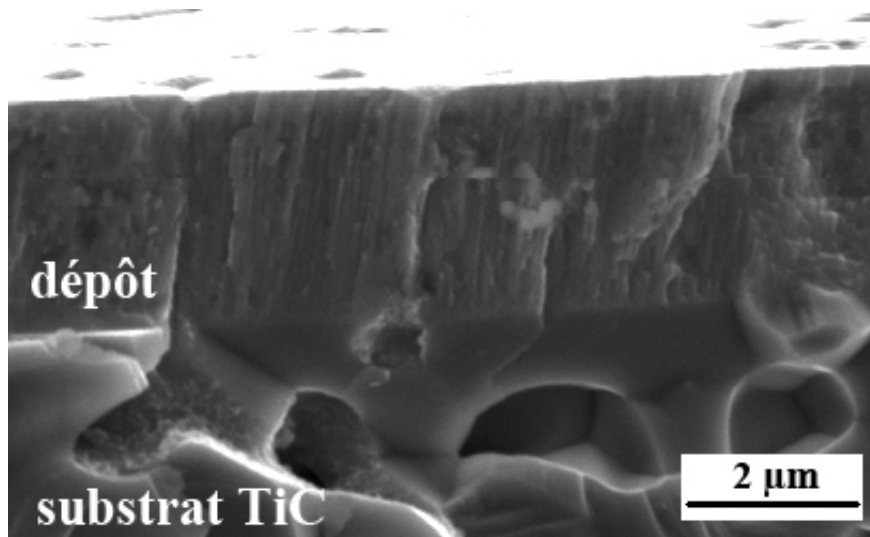


FIGURE 5.11 – Image MEB sur fracture du dépôt réalisé à un débit de benzène de 22 sccm.

5.4 Etude électrochimique

L'insertion électrochimique d'hydrogène a été testée dans les conditions décrites au § 3.2.1, sur des dépôts obtenus pour des débits de benzène de 30 et 22 sccm. Ces deux matériaux sont identifiés dans la suite du texte comme TiC_{30} et TiC_{22} . La Fig.5.11 montre les voltampérogrammes cycliques obtenu après électrolyse à $E = -1,4 \text{ V/SHE}$ durant 250 s. Le courant mesuré est très faible pour TiC_{30} ce qui montre qu'il n'y a pas d'insertion d'hydrogène dans ce matériau.

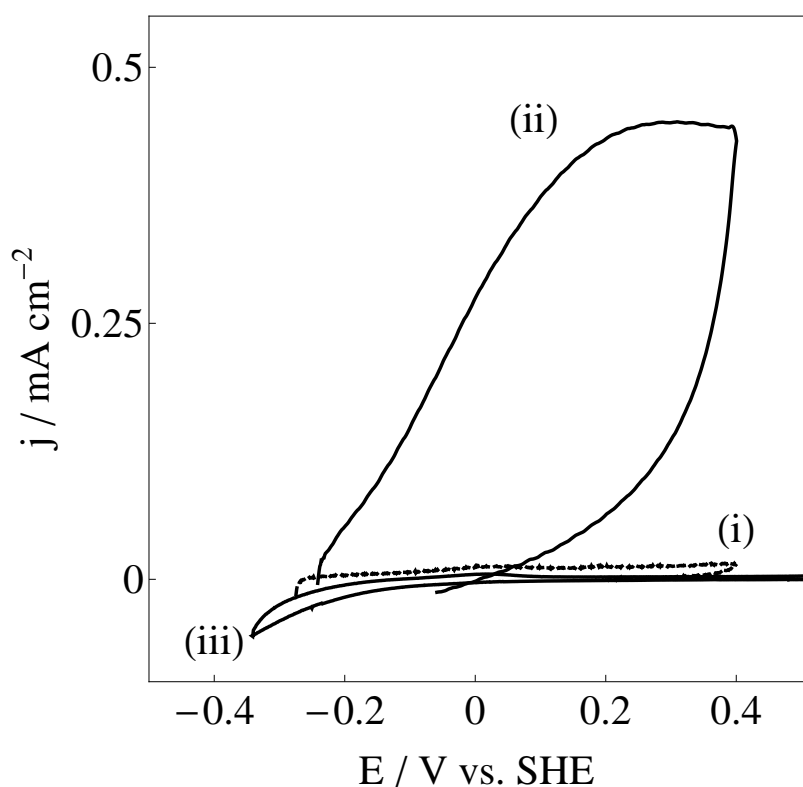
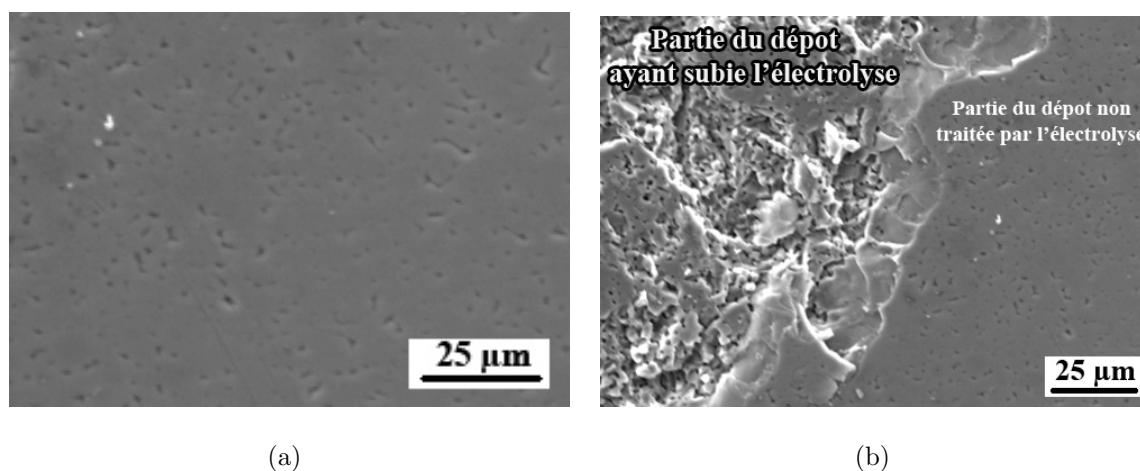


FIGURE 5.12 – Voltampérogrammes cycliques de (i) TiC_{30} et (ii) TiC_{22} après électrolyse à $E = -1,4 \text{ V/SHE}$ durant 250 s et (iii) TiC_{22} avant électrolyse (balayage de 25 mV.s^{-1}).

Pour le TiC_{22} , le courant mesuré est totalement différent et vaut environ $0,44 \text{ mA.cm}^{-2}$ à 0 V/SHE . Afin de vérifier que ce courant mesuré est bien la conséquence de l'électrolyse appliquée, un voltampérogramme cyclique sans traitement électrochimique a été enregistré sur un large domaine de potentiel. Ceci est illustré à la Fig.5.12 (iii). Avant électrolyse, le courant est très faible dans la région 0 à $+0,6 \text{ V/SHE}$. Les courants mesurés aux potentiels faibles $\leq 0 \text{ V/SHE}$ correspondent à la réaction de dégagement d'hydrogène. Ainsi, le courant mesuré après électrolyse est bien dû à la « ressortie » de l'hydrogène.

Une image MEB de TiC_{30} et TiC_{22} après électrolyse est présentée Fig.5.13. Ces images montrent que la couche de dépôt TiC_{30} reste intacte après le traitement électrochimique contrairement à la couche de TiC_{22} qui est fragilisée, et où le substrat TiC sous-jacent est devenu visible.

FIGURE 5.13 – Images MEB obtenues après électrolyse pour (a) TiC_{30} et (b) TiC_{22} .

5.5 Discussion

La caractérisation des échantillons produits par PVD est apparue comme difficile : la diffraction des rayons X n'est pas très bien adaptée en raison d'un manque de pics dû aux orientations préférentielles des grains et les techniques d'analyse de surface (EDS) permettent mal de différencier le carbure de titane et son métal dans une microstructure fine.

En fonction, de la teneur en benzène introduit, les résultats obtenus sont en accord avec le modèle de pulvérisation réactive où du carbure de titane se forme en plus ou moins grande quantité sur la cible, ce qui rend plus difficile la pulvérisation et donc diminue la vitesse de dépôt. Ainsi, on peut admettre qu'un arrachement simultané de carbure et de titane se produise sur la cible, ces deux matériaux se déposant simultanément sur le substrat. Il est possible que le dépôt soit alors constitué d'un mélange homogène Ti/TiC de très petites particules ne donnant qu'un simple pic de diffraction X (par raison d'orientation préférentielle du dépôt), et dont la position glisserait en fonction de la teneur en carbone partant du pic Ti (200) en l'absence de benzène pour parvenir à celui du carbure stœchiométrique TiC (111) pour des débits de benzène de 27 à 30 sccm. L'existence des autres pics de diffraction X du carbure pour les débits élevés de benzène atteste de la présence de cette phase, même si la valeur particulièrement élevée de son paramètre de maille conduit à douter de sa pureté indépendamment des contraintes mécaniques.

Dans ces conditions, les résultats électrochimiques peuvent se comprendre comme suit :

- Concernant le dépôt TiC_{30} , il s'agirait d'un carbure stœchiométrique : il ne permet pas l'insertion d'hydrogène, résultat cohérent avec ceux longuement explicités dans les chapitres 3 et 4 précédents ;

- Concernant le dépôt TiC_{22} , il pourrait s'agir d'un mélange de carbure stœchiométrique TiC et de titane, métal bien connu pour son aptitude à insérer électrochimiquement de l'hydrogène. Cela expliquerait effectivement le stockage constaté en ce cas dans le dépôt TiC_{22} . Mais, dans le même temps, le métal, placé en milieu sulfurique molaire et sous tension, et vraisemblablement fragilisé par l'insertion de l'hydrogène, peut être attaqué ce qui justifierait la destruction des dépôts à l'issue des tests électrochimiques.

En tout état de cause, le manque de caractérisation des dépôts, qui nécessiterait une étude lourde et approfondie oblige à en rester au stade des hypothèses, aucune conclusion définitive ne pouvant être tirée sur la base des résultats présentés ici.

Chapitre 6 :
Comportement électrochimique de
 TiC_x en oxydation

6.1 Introduction

Le carbure de titane TiC est un bon conducteur électrique et présente de bonnes propriétés de résistance à la corrosion ainsi qu'une grande stabilité chimique. Ainsi, le carbure de titane peut être utilisé, par exemple, dans des piles à combustible échangeuse de protons (PEMFC) ou dans des piles à combustible d'acide phosphorique (PAFC) comme matériau de support de catalyseur [56]. Cependant, la corrosion-oxydation de TiC en milieu acide n'a jamais été décrite précisément.

Dans la littérature [56, 98–102], il est rapporté que l'oxydation électrochimique de TiC se déroule en une seule étape avec un seul et large pic d'oxydation anodique, observé par voltammétrie cyclique. Ce pic est attribué à l'oxydation de la surface de TiC en dioxyde de titane TiO_2 , selon les deux réactions suivantes, dans lesquelles CO_2 ou CO peut être produit :



Dans ces conditions et dans le cadre de la caractérisation électrochimique du carbure de titane, il apparaît intéressant de chercher à identifier clairement la réaction survenant lors de son oxydation.

6.2 Conditions expérimentales

Les échantillons retenus pour cette expérimentation sont ceux obtenus par frittage naturel de structure $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ c'est-à-dire désordonnée et obtenue directement sans recuit (cf. chapitre 4) pour des compositions TiC_x où $x = 1,00$; $0,90$; $0,80$; $0,70$ et $0,60$. La solution d'étude est une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration $0,1$ M. Les mesures ont été réalisées sans bullage d'argon et avec une électrode de travail fixe. La vitesse de balayage en potentiel utilisée est de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

6.3 Mesures voltammétriques

La Fig.6.1 présente les voltampérogrammes cycliques des carbures de différentes compositions TiC_x enregistrés entre 0,45 et 1,4 V/SHE. Chaque voltampérogramme a été enregistré dix fois successivement, avec polissage entre chaque cycle afin de travailler à chaque mesure avec une surface réactive fraîche. Ce polissage systématique entre deux mesures successives est impérative. En effet, la Fig.6.1.a montre qu'un second cycle enchainé au précédent sans polissage intermédiaire présente une allure du voltampérogramme très différente ne montrant aucun courant faradique mais seulement un courant de double couche (cf. §4.3.1), qui témoigne de la formation d'une couche de TiO_2 stable et passivante. Les Fig.6.1.b à 6.1.f rendent compte de la bonne reproductibilité des courbes.

Sur cette base, la Fig.6.2 compile les voltampérogrammes cycliques "moyennés" de TiC_x dont les barres d'erreurs, données pour le courant de pic, correspondent à un intervalle de confiance de 95 %, déterminé par la loi de Student. Seule une vague d'oxydation est observable quelle que soit la stœchiométrie du carbure, correspondant à l'oxydation de TiC_x en TiO_2 (éq. (6.1) ou (6.2)).

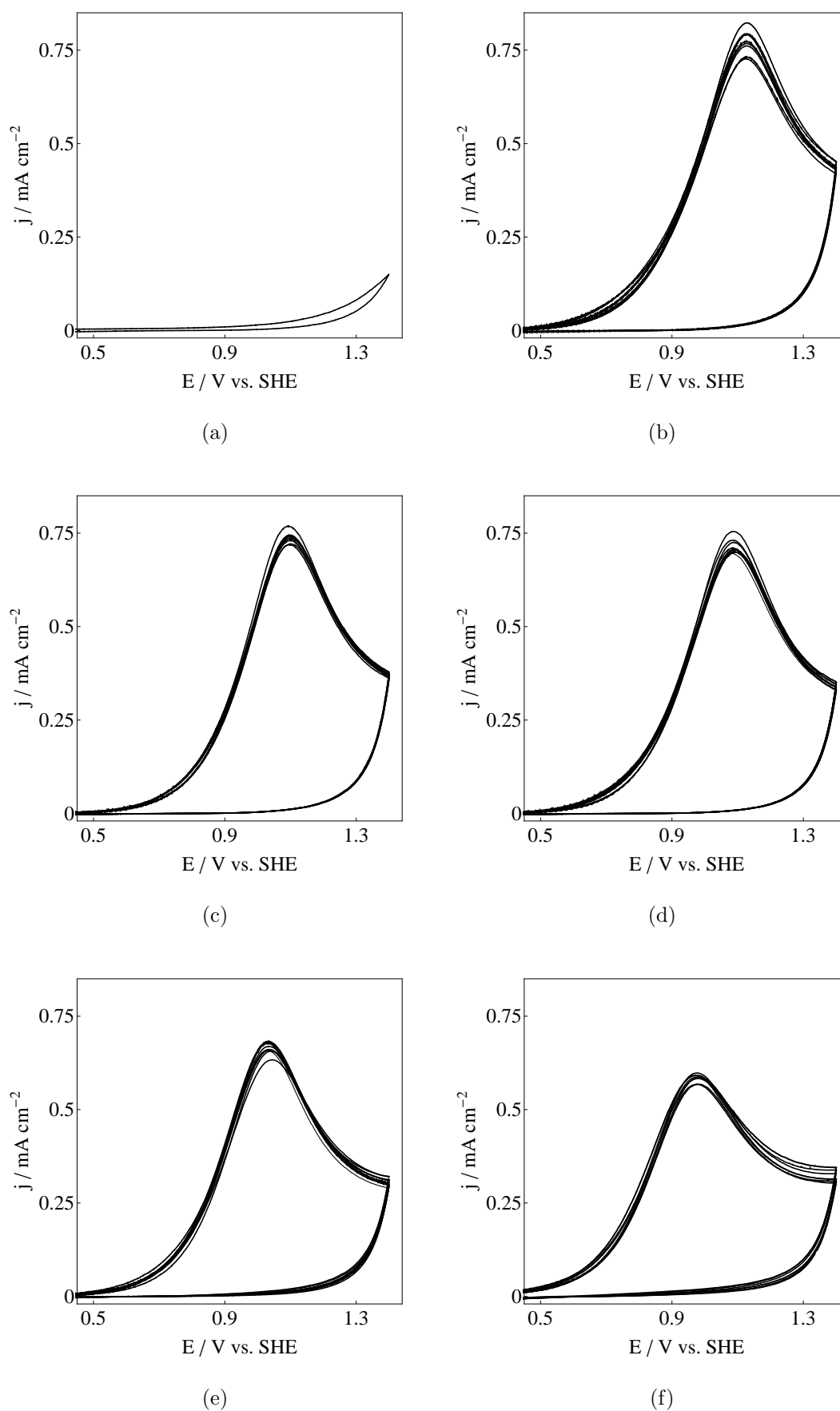


FIGURE 6.1 – Voltampérogrammes cycliques répétées dix fois pour (b) $\text{TiC}_{1,00}$, (c) $\text{TiC}_{0,90}$, (d) $\text{TiC}_{0,80}$, (e) $\text{TiC}_{0,70}$, (f) $\text{TiC}_{0,60}$ et (a) le second cycle pour $\text{TiC}_{1,0}$.

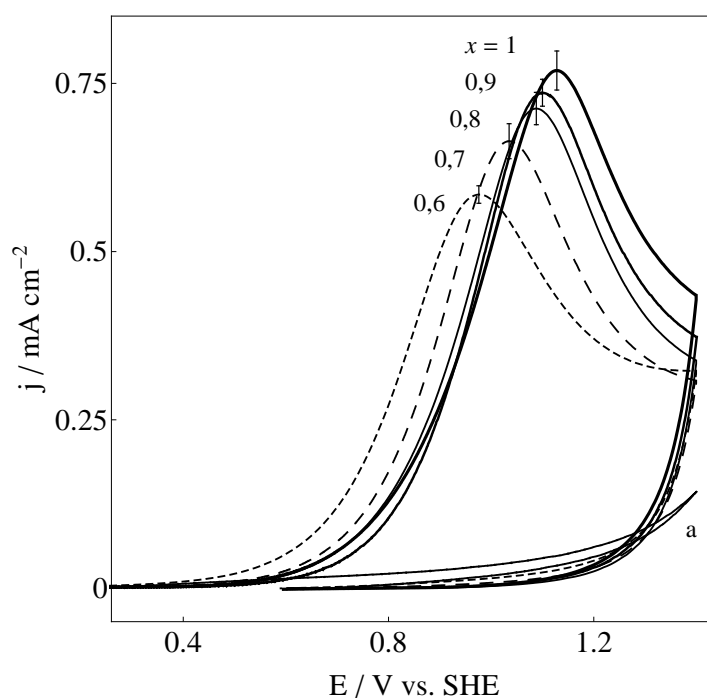


FIGURE 6.2 – Superposition des voltampérommes cycliques moyennés des carbures TiC_x pour différentes valeurs de x et (a) le second cycle pour $\text{TiC}_{1,0}$.

Il est clair que les valeurs de courants de pic, j_p , et de potentiels de pic, E_p , sont dépendantes de la teneur en carbone du carbure TiC_x . Les variations des courants et potentiels de pics j_p et E_p en fonction de la stœchiométrie sont présentées aux Fig.6.3 et Fig.6.4 respectivement.

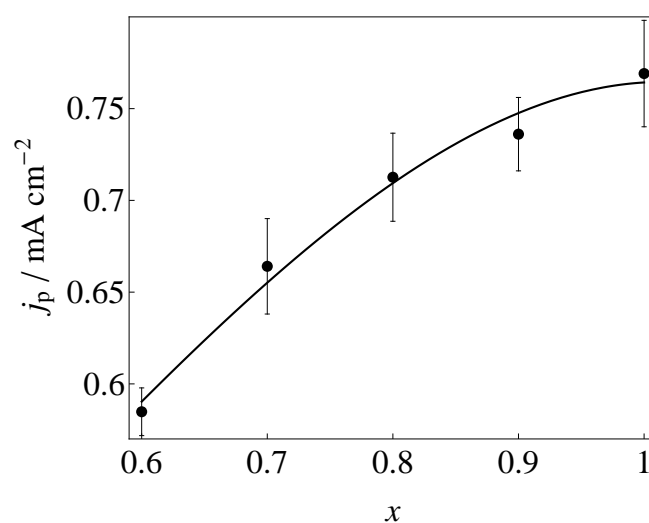


FIGURE 6.3 – Variation du courant de pic d'oxydation en fonction de la stœchiométrie du carbure TiC_x .

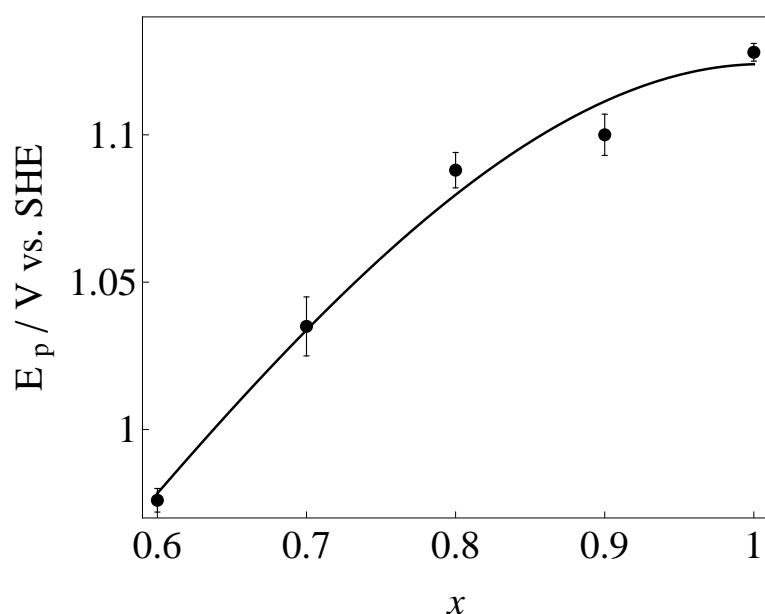
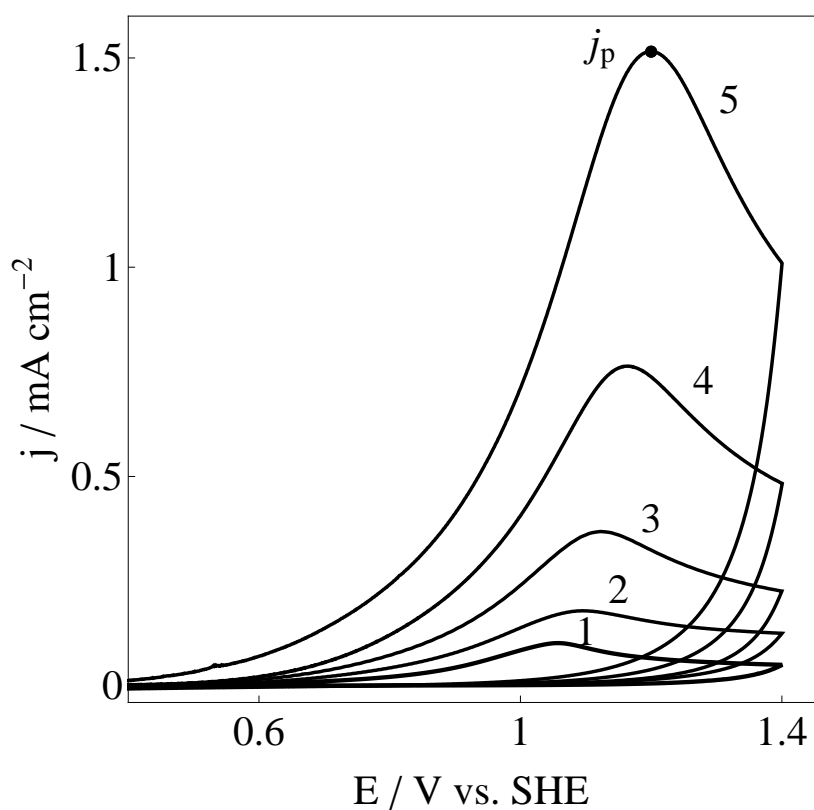


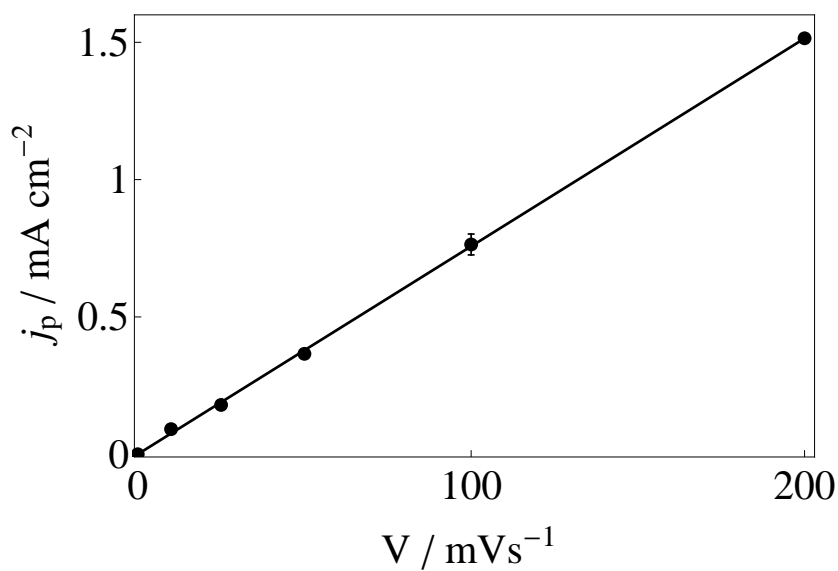
FIGURE 6.4 – Variation du potentiel de pic d’oxydation en fonction de la stœchiométrie du carbure TiC_x .

Les courants de pic j_p augmentent de manière sensible avec la teneur en carbone, passant de $0,5848 \pm 0,013 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour $\text{TiC}_{0,60}$ à $0,7691 \pm 0,029 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour $\text{TiC}_{1,0}$. De la même manière, les potentiels de pic E_p augmentent avec la teneur en carbone passant de $0,976 \pm 0,004 \text{ V/SHE}$ pour $\text{TiC}_{0,60}$ à $1,128 \pm 0,003 \text{ V/SHE}$ pour $\text{TiC}_{1,0}$ ce qui signifie que le carbure s’oxyde moins facilement lorsque sa stœchiométrie s’élève.

Les Fig.6.5.a et Fig.6.6.a présentent les voltampérogrammes cycliques de $\text{TiC}_{1,0}$ et de $\text{TiC}_{0,60}$ pour différentes vitesses de balayage en potentiel de 0, 25, 50, 100 et 200 mV.s^{-1} . L’effet de la vitesse de balayage en potentiel sur la réponse électrochimique d’oxydation de $\text{TiC}_{1,0}$ et de $\text{TiC}_{0,60}$, rapportée aux Fig.6.5.b et Fig.6.6.b, indique une relation linéaire entre les courants de pic et la vitesse de balayage en potentiel, démontrant alors que la réaction d’oxydation est un processus électrochimique contrôlé par une étape limitante de surface [90].

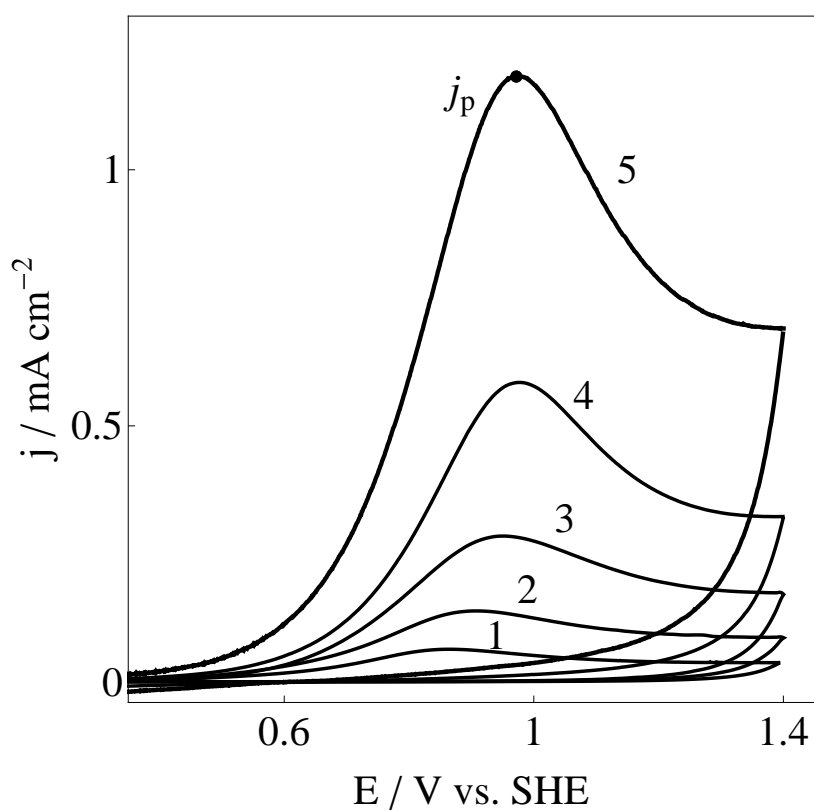


(a)

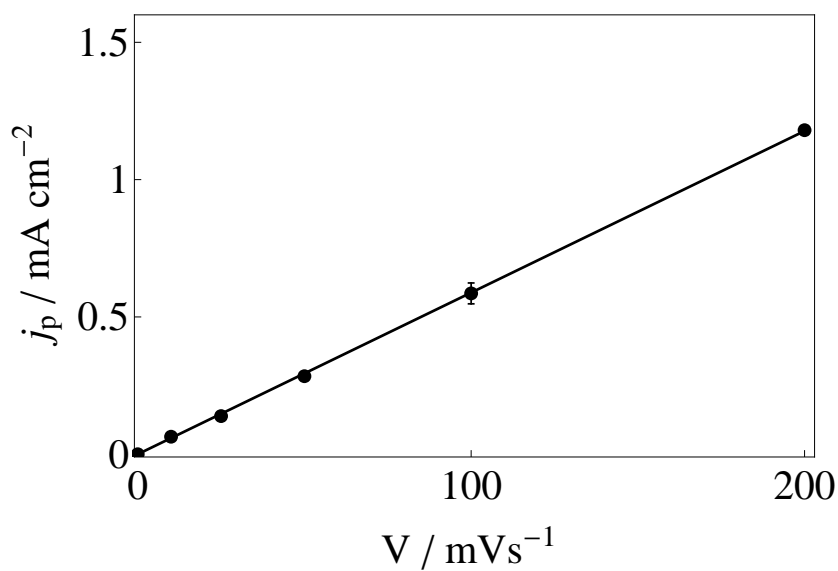


(b)

FIGURE 6.5 – Voltampérogramme cyclique (a) de $\text{TiC}_{1,0}$ pour différentes vitesses de balayage en potentiel, v : (1) 10, (2) 25, (3) 50, (4) 100 et (5) 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) courant de pic en fonction de la vitesse de balayage en potentiel.



(a)

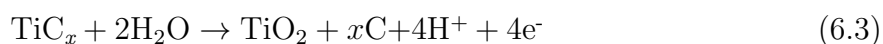


(b)

FIGURE 6.6 – Voltampérogramme cyclique (a) de $\text{TiC}_{0,60}$ pour différentes vitesses de balayage en potentiel, v : (1) 10, (2) 25, (3) 50, (4) 100 et (5) 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) courant de pic en fonction de la vitesse de balayage en potentiel.

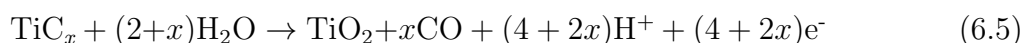
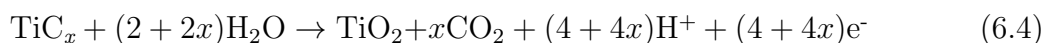
6.4 Discussion

Plusieurs mécanismes menant à la formation de TiO_2 peuvent être imaginés. Un premier mécanisme pourrait être, théoriquement, l'oxydation de TiC en TiO_2 accompagnée par un rejet de carbone atomique selon la réaction suivante :



Dans cette réaction, il y a 4 électrons échangés, nombre indépendant de la stoechiométrie du carbure. En conséquence, ceci est en contradiction avec le fait que les courants de pic, j_p , varient avec la composition en carbone. Indépendamment du fait que la production de carbone libre est peu vraisemblable au plan thermodynamique, ce premier mécanisme apparaît donc comme hautement improbable.

Deux autres mécanismes, où la formation de TiO_2 est accompagnée d'un rejet de CO_2 ou CO , sont possibles :



Dans ces deux réactions, le nombre d'électrons échangés est dépendant et diminue avec l'augmentation de la teneur en carbone. Ceci est en accord avec l'évolution des courants de pic des voltampérogrammes cycliques mesurés de la Fig.6.3. Il est possible d'aller plus en avant dans l'identification du mécanisme en quantifiant la quantité d'électricité Q échangée au cours d'un cycle de voltampérométrie. Cette grandeur Q est accessible en considérant les pics des courbes obtenues comme des gaussiennes, la charge échangée Q correspondant à l'intégrale sous chaque gaussienne. Pour cela, une déconvolution gaussienne des voltampérogrammes cycliques « moyennés » de la Fig.6.2 a été réalisée à l'aide de la fonction *NonlinearModelFit* du logiciel Mathematica. Les résultats obtenus pour TiC_x avec $x = 1,0; 0,90; 0,80; 0,70; 0,60$ sont présentés à la Fig.6.7 et les valeurs ainsi obtenues pour Q sont rapportées dans le Tableau 6.1.

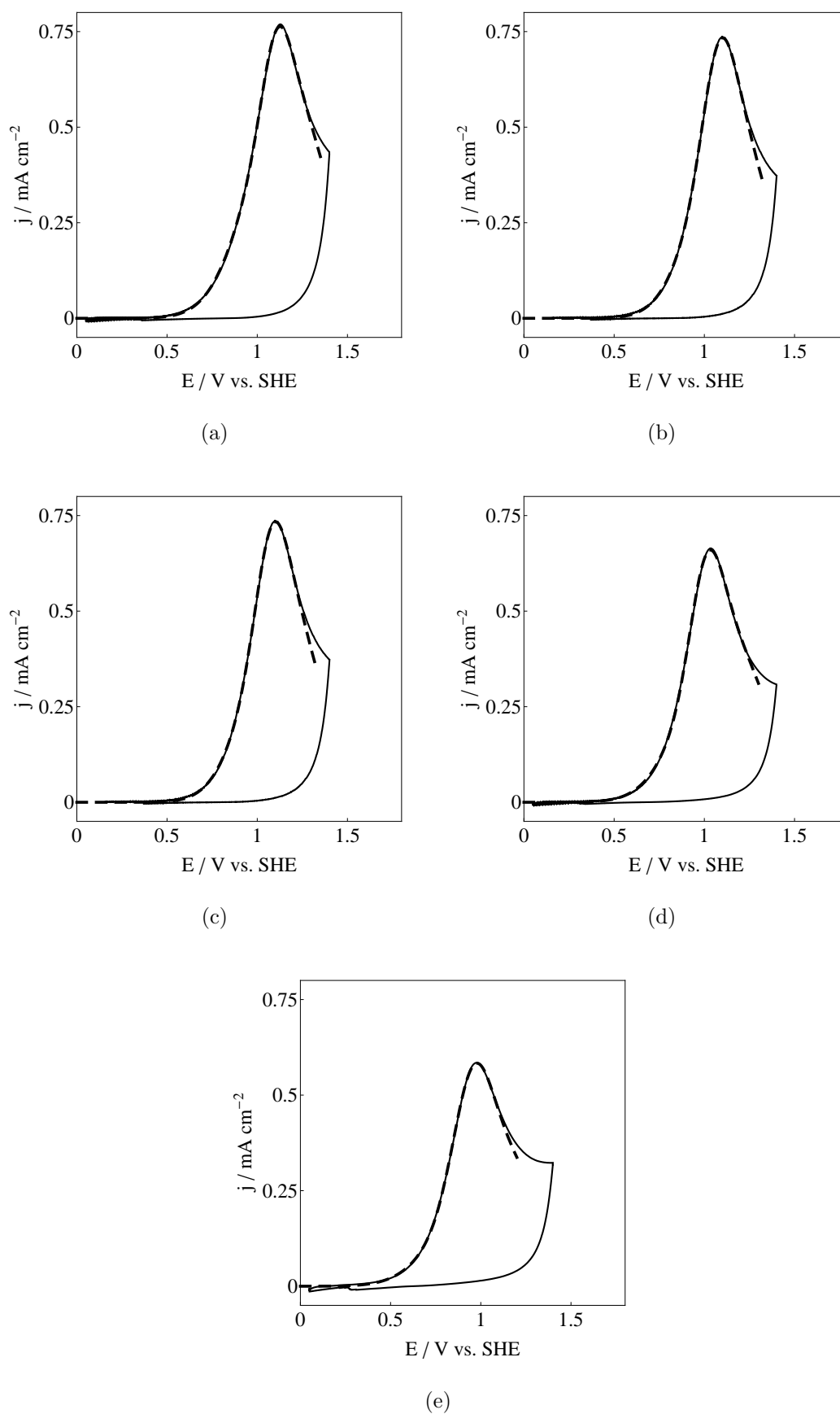


FIGURE 6.7 – Déconvolution gaussienne des voltampérogrammes cycliques de (a) $\text{TiC}_{1,0}$, (b) $\text{TiC}_{0,90}$, (c) $\text{TiC}_{0,80}$, (d) $\text{TiC}_{0,70}$ et (e) $\text{TiC}_{0,60}$. Lignes : données expérimentales ; Lignes pointillées : pic gaussien.

x	1,0	0,90	0,80	0,70	0,60
$Q / \text{mC.cm}^{-2}$	4,65	4,24	4,06	3,89	3,77

Tableau 6.1 – Valeurs des charges échangées lors de l’oxydation de TiC_x en fonction des valeurs de x .

Sur la base des données expérimentales de ce tableau, et en accord avec les équations 6.4 et 6.5, la charge maximale échangée correspond à la composition stœchiométrique $TiC_{1,0}$ soit $4,65 \text{ mC.cm}^{-2}$ pour laquelle 8 moles d’électrons sont échangées (éq. 6.4) ou 6 moles d’électrons (éq. 6.5) pour 1 mole de carbure.

Pour les autres compositions, la quantité d’électrons échangés Q s’exprime par la relation :

$$Q_{TiC_x} = Q_{TiC} \times \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}x \right) \quad (6.6)$$

si l’oxyde de carbone formé est CO_2 , expression tirée directement de l’équation 6.4. De même, on établit la relation suivante :

$$Q_{TiC_x} = Q_{TiC} \times \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3}x \right) \quad (6.7)$$

si la réaction produit le monoxyde de carbone CO .

Ainsi, il est possible de distinguer les deux réactions 6.4 et 6.5 en suivant les variations des quantités d’électrons échangées en fonction de la stœchiométrie x du carbure TiC_x . En effet, le rapport Q_{TiC_x}/Q_{TiC} en fonction de x doit suivre une relation linéaire de pente $1/2$ si CO_2 se dégage, tandis que la pente de cette réaction n’est que de $1/3$ si c’est CO qui est produit.

Ces deux droites ($1/2 + 1/2 x$ et $2/3 + 1/3x$) sont présentées à la Fig.6.8, en coordonnées réduites $Q_{TiC_x}/Q_{TiC} = f(x)$. Sont également placés dans cette figure les points expérimentaux déduits du Tableau 6.1 : il apparaît qu’ils sont compatibles avec la droite de pente $1/2$ et pas avec celle de pente $1/3$. En conséquence, on peut en déduire que l’oxyde de carbone formé lors de l’oxydation électrochimique du carbure de titane est le dioxyde CO_2 .

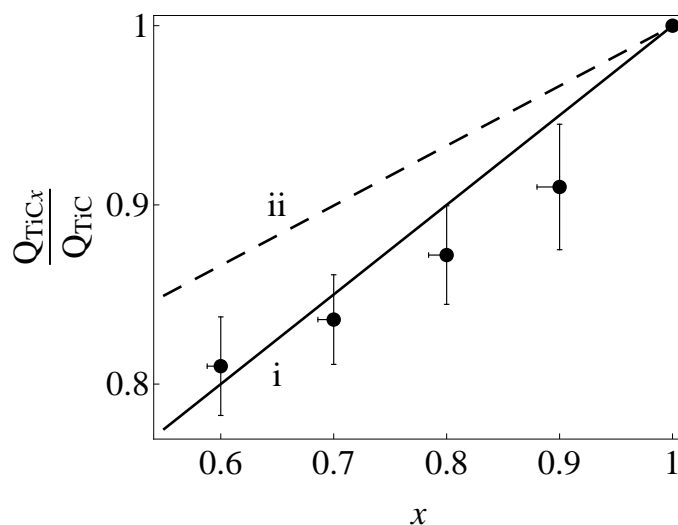


FIGURE 6.8 – Points : Variation du ratio Q_{TiCx}/Q_{TiC} en fonction de x . Trait plein (i) : fonction $(1/2 + 1/2 x)$ vs. x . Trait pointillé (ii) : fonction $(2/3 + 1/3 x)$ vs. x .

Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où les calculs de thermodynamique classique prévoient la formation quantitative du seul dioxyde de carbone lors de l'oxydation par l'eau de cet élément aux températures considérées comme le montre le diagramme de Pourbaix [103] reproduit à la Fig.6.9. Il n'en demeure pas moins qu'il s'agit, semble-t-il, de la première vérification expérimentale de cette prévision, ce qui mérite d'être souligné.

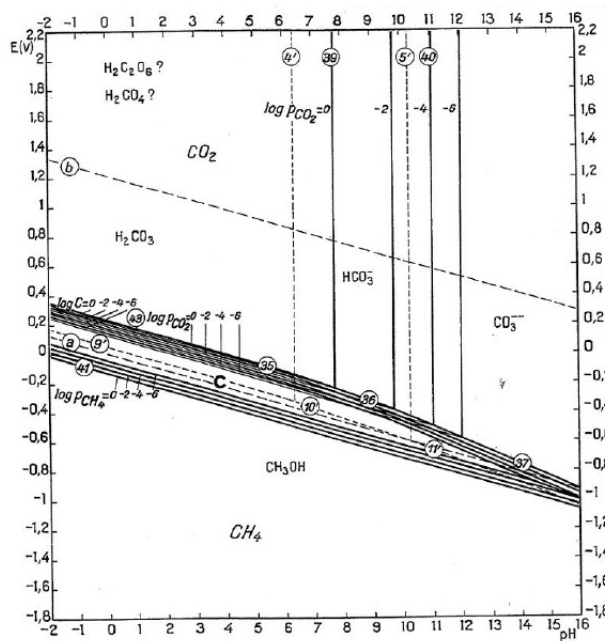


FIGURE 6.9 – Diagramme de Pourbaix du carbone [103].

Pour finir, un test a été réalisé pour vérifier que l'état structural du carbure était sans incidence sur son comportement électrochimique à l'oxydation (et bien qu'aucune hypothèse à ce sujet n'ait été prise en compte dans les calculs précédents). Ainsi, l'oxydation électrochimique a été réalisée sur une pièce en carbure $\text{TiC}_{0,60}$ de structure ordonnée $R\bar{3}m$ obtenue par recuit du fritté naturel de même composition (cf. chapitre 4). Le résultat obtenu est présenté à la Fig.6.10 et comparé à celui obtenu pour $\text{TiC}_{0,60}$ désordonné de structure $Fm\bar{3}m$.

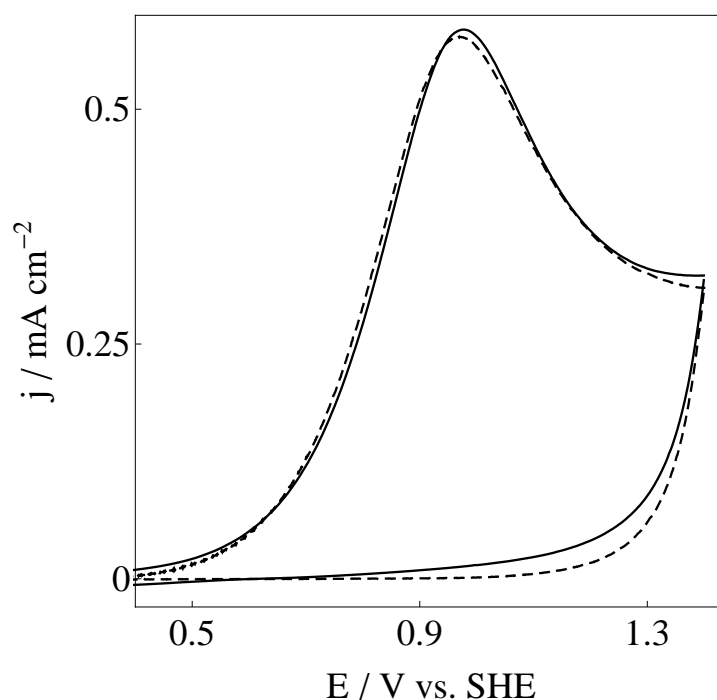


FIGURE 6.10 – Voltampérogramme cyclique de $\text{TiC}_{0,60}$ désordonné de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (trait plein) et ordonné de groupe d'espace $R\bar{3}m$ (pointillé).

Aucune différence notable n'est observée : les courants mesurés sont quasiment identiques. Ainsi, l'organisation des lacunes a aucune influence sur l'oxydation électrochimique du carbure de titane, confirmant qu'il s'agit d'un processus contrôlé par la surface, contrairement à l'insertion électrochimique d'hydrogène qui est contrôlée par un processus de diffusion en volume.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'étude de la faisabilité de l'insertion électrochimique de l'hydrogène dans le carbure de titane sous-stœchiométrique de formule TiC_x dont le point de départ était une courte étude [3] dans laquelle il avait été montré que le carbure de composition $\text{TiC}_{0,60}$ possédait une capacité gravimétrique d'insertion d'hydrogène d'au moins 2,9 % à température ambiante.

La présente étude a montré que l'insertion électrochimique de l'hydrogène dans ce matériau dépend grandement de plusieurs facteurs : le procédé de frittage, la structure cristalline et de la stœchiométrie du carbure.

Le premier travail a consisté à préparer des pièces en carbure denses TiC_x avec $x = 1,00; 0,90; 0,80; 0,70; 0,65$ et $0,55$ par frittage réactif sous charge à haute température (1700°C). L'étude structurale par diffraction des rayons X a révélé que les carbures avec une teneur en carbone inférieure à 0,70 présentent une structure cubique ordonnée de groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ dans laquelle les plans (111) de carbone sont partiellement vides. Par la suite, l'étude électrochimique a montrée que l'insertion électrochimique d'hydrogène dépend de la stœchiométrie du carbure de titane et n'est possible que pour des compositions TiC_x avec x inférieur à 0,70, l'insertion d'hydrogène étant indépendante du mode d'élaboration ($\text{Ti} + \text{C}$ ou $\text{TiC} + \text{Ti}$). Une première hypothèse a pu être émise : il est possible que l'insertion d'hydrogène se fasse le long des plans (111) de carbone plus ou moins vides. Sur cette base, il serait logique de voir l'insertion de l'hydrogène augmenter lorsque la teneur en carbone dans la structure diminue.

Afin de valider cette hypothèse, les carbures TiC_x avec $x = 1,00; 0,90; 0,80; 0,70; 0,65$ et $0,55$ ont été par la suite synthétisés par frittage naturel à très haute température (2100°C) où leur structure cristallographique c.f.c possède le groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, dans laquelle il est bien connu que les lacunes de carbone sont réparties de manière aléatoire dans le sous-réseau non métallique. On a vérifié que l'insertion électrochimique de l'hydrogène dans ces matériaux est impossible. Sur la base des travaux de la Littérature, les pièces obtenues ont été progressivement recuites à basse température (730°C) et

on a alors atteint les structures ordonnées $Fd\bar{3}m$ et $R\bar{3}m$. Ainsi, pour la composition $TiC_{0,60}$, les phases de structure $R\bar{3}m$ et $Fd\bar{3}m$ sont obtenues après 40 h et 120 h de recuit respectivement suite aux transitions de phases successives $Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m \rightarrow Fd\bar{3}m$. Pour $TiC_{0,80}$, ces transitions de phases n'ont pas été observées. Pour les autres compositions, $TiC_{0,55}$, $TiC_{0,65}$ et $TiC_{0,70}$, recuit jusqu'à 40 h, la transition $Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m$ a été suivie mais pour la composition $TiC_{0,55}$ le carbure se démixe sous l'effet du recuit. Les tests électrochimiques montrent que l'insertion de l'hydrogène est maximale pour la structure $R\bar{3}m$ qui consiste en une alternance de plans atomiques de carbone (111) vides et pleins. Cette insertion d'hydrogène dans la structure $R\bar{3}m$ diminue progressivement pour des stœchiométries plus hautes du carbure (i.e. $TiC_{0,65}$ et $TiC_{0,70}$) c'est à dire au fur et à mesure du remplissage des plans lacunaires (111), l'insertion devenant impossible pour les compositions de carbures plus riches en carbone que $TiC_{0,70}$. Sur cette base, on a déterminé que la diffusion est l'étape limitante de l'insertion d'hydrogène avec un coefficient estimé à $1,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le carbure de composition $TiC_{0,60}$.

L'élaboration de couches minces de TiC_x , par pulvérisation cathodique magnétron, en vue de tests d'insertion électrochimique de l'hydrogène met en jeu des processus complexes et les dépôts s'avèrent être difficiles à caractériser. Dans certaines conditions, on constate une bonne insertion électrochimique de l'hydrogène, mais il est possible que le dépôt soit alors constitué d'un mélange intime de très fines particules (nanométriques ?) de titane métallique et de carbure de titane stœchiométrique, l'hydrogène se fixant dans le métal.

Pour terminer, le mécanisme d'oxydation électrochimique de TiC en TiO_2 avec un dégagement de CO_2 et non de CO a été démontré expérimentalement.

Au plan des applications, l'ensemble de cette étude montre, certes la faisabilité du stockage d'hydrogène dans le carbure de titane, sous certaines conditions, mais les valeurs relativement faibles des coefficients de diffusion et la capacité limitée de stockage, n'en font pas un très bon candidat à un développement industriel pour le stockage de l'énergie.

Annexes

Annexe 1

Pattern : 04-004-6989		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
TiC _{0.67}		2th	i	h	k	l
Titanium Carbide		36.109	999	1	1	1
		41.938	811	2	0	0
		60.808	386	2	2	0
		72.804	228	3	1	1
		76.608	100	2	2	2
		91.405	39	4	0	0
		102.511	71	3	3	1
		106.299	104	4	2	0
		122.465	84	4	2	2
		136.793	62	5	1	1
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 55.95				
S.G. : Fm-3m (225)		Volume [CD] = 79.78				
a = 4.30500		Dx = 4.658				
	Z = 4	l/cor = 4.43				
<p>ANX: N3O4. LPF Collection Code: 532684. Sample Preparation: Compound Preparation: powder metallurgical technique. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Calculated from LPF using POWD-12++ Stecher P., Benesovsky F., Neckel A., Nowotny H., Monatsh. Chem., volume 95, page 1630 (1964)</p>						
Radiation : CuK α 1		Filter :				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				
SS/FOM : F10=1000(0.0000,10)						

Annexe 2

Pattern : 01-070-9259		Radiation = 1.540598		Quality : High		
TiC _{0.59}		2θ	i	h	k	l
Titanium Carbide		17.898	70	0	0	3
		34.336	3	1	0	1
		35.942	992	0	1	2
		36.252	324	0	0	6
		41.834	999	1	0	4
		45.838	3	0	1	5
		55.415	16	1	0	7
		55.636	3	0	0	9
		60.438	258	1	1	0
		60.858	241	0	1	8
		63.579	6	1	1	3
		71.391	1	0	2	1
		72.364	86	2	0	2
		72.556	158	1	1	6
		72.939	74	1	0	10
		76.205	101	0	2	4
		76.957	30	0	0	12
		79.044	1	2	0	5
		79.603	8	0	1	11
		86.503	3	0	2	7
		86.686	3	1	1	9
		91.127	53	2	0	8
		94.453	3	1	0	13
		100.809	1	2	1	1
		101.752	52	1	2	2
		102.115	5	0	0	15
		102.313	25	0	2	10
		102.875	22	0	1	14
		105.557	76	2	1	4
		106.318	70	1	1	12
		108.457	1	1	2	5
		109.036	3	2	0	11
		116.465	3	2	1	7
		121.327	33	3	0	0
		121.756	62	1	2	8
		123.056	27	1	0	0
		124.633	1	3	0	3
		125.752	2	0	2	13
		135.520	37	0	3	6
		135.768	15	1	1	15
		136.045	35	2	1	10
		136.841	16	2	0	14
		137.922	5	0	0	0
		146.388	5	1	2	11
Lattice : Rhombohedral S.G. : R-3m (166) a = 3.06094 c = 14.85575 Z = 6		Mol. weight = 54.99 Volume [CD] = 120.54 Dx = 4.545 l/cor = 3.73				
ANX: N2O3. Analysis: C0.59 Ti1. Formula from original source: Ti C0.59. ICSD Collection Code: 095560. Wyckoff Sequence: c b a(R3-MH). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from ICSD using POWD-12++ Tashmetov, M.Yu., Em, V.T., Lee, C.H., Shim, H.-S., Choi, Y.-N., Lee, J.-S., Physica B, volume 311, page 318 (2002)						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=1000(0.0004,30)		Filter : d-sp : Calculated spacings				

Annexe 3

Pattern : 01-070-9258		Radiation = 1.540598		Quality : High		
TiC _{0.62}		2th	i	h	k	l
Titanium Carbide		17.800	19	1	1	1
		29.267	1	2	2	0
		34.464	2	3	1	1
		36.048	999	2	2	2
		41.867	789	4	0	0
		45.827	1	3	3	1
		51.899	1	4	2	2
		55.307	4	5	1	1
		60.699	396	4	4	0
		63.799	1	5	3	1
		64.813	1	4	4	2
		68.793	1	6	2	0
		72.667	244	6	2	2
		76.461	107	4	4	4
		79.267	2	5	5	1
		83.889	1	6	4	2
		86.642	1	5	5	3
		91.215	43	8	0	0
		93.960	1	7	3	3
		94.878	1	6	4	4
		98.560	1	6	6	0
		101.345	1	5	5	5
		102.279	81	6	6	2
		106.052	121	8	4	0
		108.927	1	9	1	1
		109.897	1	8	4	2
		113.838	1	6	6	4
		116.873	1	9	3	1
		122.127	102	8	4	4
		125.427	1	7	7	1
		131.258	1	10	2	0
		135.017	3	9	5	1
		136.326	76	10	2	2
		146.613	1	9	5	3
		148.313	1	8	6	4
Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fd-3m (227) a = 8.62400 Z = 32		Mol. weight = 55.35 Volume [CD] = 641.40 Dx = 4.585 l/cor = 4.71				
ANX: N5O8. Analysis: C0.62 Ti1. Formula from original source: Ti C0.62. ICSD Collection Code: 095559. Wyckoff Sequence: e d c(FD3-MZ). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from ICSD using POWD-12++ Tashmetov, M.Yu., Em, V.T., Lee, C.H., Shim, H.-S., Choi, Y.-N., Lee, J.-S., Physica B, volume 311, page 318 (2002)						
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=1000(0.0000,31)		Filter : d-sp : Calculated spacings				

Bibliographie

- [1] Zuttel, A. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, 6 :24–33, 2003.
- [2] Puru, J. Materials for Hydrogen Storage : Past, Present, and Future. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 :206–211, 2011.
- [3] Gringoz, A.; Glandut, N.; Valette, S. Electrochemical hydrogen storage in $\text{TiC}_{0.6}$, not in $\text{TiC}_{0.9}$. *Electrochem. Commun.*, 11 :2044–2047, 2009.
- [4] Baudouin, I.; His, S.; Jonchere, J.P. Comment produire l'hydrogène. *Clefs CEA*, 50-51 :31–33, 2005.
- [5] Junker, M. La production par électrolyse de l'eau. *Clefs CEA*, 50-51 :35–36, 2005.
- [6] Priem, T. La pile à combustible en questions. *L'actualité chimique*, 327-328 :63–67, 2009.
- [7] Schlapbach, L.; Zuttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414 :353–358, 2001.
- [8] Guo, Z.X.; Shang, C.; Aguey-Zinsou, K.F. Materials challenges for hydrogen storage. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 :1467–1473, 2008.
- [9] Strobel, R.; Garche, J.; Moseley, P.T.; Jorissen, L.; Wolf, G. Hydrogen storage by carbon materials. *J. Power Sour.*, 159 :781–801, 2006.
- [10] Guo, G.F.; Huang, H.; Xue, F.H.; Liu, C.J.; Yu, H.T.; Quan, X.; Dong, X.L. Electrochemical hydrogen storage of the graphene sheets prepared by DC arc-discharge method. *Surf. Coat. Technol.*, 228 :S120–S125, 2013.
- [11] Simonyan, V.V.; Johnson, J.K. Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nano fibers. *J. Alloys Compds*, 330 :659–665, 2002.
- [12] Yurum, Y.; Taralp, A.; Veziroglu, T.N. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 :3784–3798, 2009.
- [13] Chen, B.H.; Kuo, C.H.; Ku, J.R.; Yan, P.S.; Huang, C.J.; Jeng, M.S.; Tsau, F.H. Highly improved with hydrogen storage capacity and fast kinetics in Mg-based nanocomposites by CNTs. *J. Alloys Compds*, 568 :78–83, 2013.
- [14] Minella, C.B.; Lindemann, I.; Nolis, P.; Kieling, A.; Baro, M.D.; Klose, M.; Giebeler, L.; Rellinghaus, B.; Eckert, J.; Schultz, L.; Gutfleisch, O. NaAlH_4 confined in ordered mesoporous carbon. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :8829–8837, 2013.
- [15] Yang, B.; Li, S.; Wang, H.; Xiang, J.; Yang, Q. Effect of MWCNTs Additive on Desorption Properties of $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ Composite Prepared by Mechanical Alloying. *J. Mater. Sci. Technol*, 29 :715–719, 2013.
- [16] Demirocak, D.E.; Srinivasan, S.S.; Ram, M.K.; Kuhn, J.N.; Ranjani Muralidharan; Li, X.; Goswami, D.Y.; Stefanakos, E.K. Reversible hydrogen storage in the Li-

- Mg-N-H system - The effects of Ru doped single walled carbon nanotubes on NH₃ emission and kinetics. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :10039–10049, 2013.
- [17] Rohit R. Shahi; Himanshu Raghubanshi Shaz; M.A.; Srivastava, O.N. Improved hydrogen storage performance of Mg(NH₂)₂/LiH mixture by addition of carbon nanostructured materials. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :8863–8871, 2013.
- [18] Dibandjo, P.; Zlotea, C.; Gadiou, R.; Matei Ghimbeu, C.; Cuevas, F.; Latroche, M.; Leroy, E.; Vix-Guterl, C. Hydrogen storage in hybrid nanostructured carbon/palladium materials : Influence of particle size and surface chemistry. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :952–965, 2013.
- [19] Suh, M.P.; Park, H.J.; Prasad, T.K.; Lim, D.W. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.*, 112 :782–835, 2012.
- [20] Stergiannakos, T.; Tylianakis, E.; Klontzas, E.; Trikalitis, P.N.; Froudakis, G.E. Hydrogen Storage in Novel Li-Doped Corrole Metal-Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C*, 116 :8359–8363, 2012.
- [21] Zhao, Q.; Yuan, W.; Liang, J.; Li, J. Synthesis and hydrogen storage studies of metal-organic framework UiO-66. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :1–6, 2013.
- [22] Hirscher, M.; Panella, B. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Scripta Materialia*, 56 :809–812, 2007.
- [23] Goldsmith, J.; Wong-Foy, A.G.; Cafarella, J.; Siegel, J. Theoretical Limits of Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks : Opportunities and Trade-Offs. *Chem. Mater.*, 25 :3373–3382, 2013.
- [24] Shahi, R.R.; Tiwari, A.P.; Shaz, M.A.; Srivastava, O.N. Studies on de/rehydrogenation characteristics of nanocrystalline MgH₂ co-catalyzed with Ti, Fe and Ni. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :2778–2784, 2013.
- [25] Singh, R.K.; Sadhasivam, T.; Sheeja, G.I.; Singh, P.; Srivastava, O.N. Effect of different sized CeO₂ nano particles on decomposition and hydrogen absorption kinetics of magnesium hydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :6221–6225, 2013.
- [26] Jia, R.R.; Han, A.P.; Zhang, M.A.; Zhao, O.N.; Sun, P.; Liu, Y.; Shi, H.; Wang, J. Hydrogen absorption and desorption kinetics of MgH₂ catalyzed by MoS₂ and MoO₂. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :2352–2356, 2013.
- [27] Hong, S.H.; Song, M.Y. Hydrogen desorption and absorption properties of Pd and MgO or nano-sized Ni-added MgH₂ + LiBH₄ composites. *Mat. Res. Bulletin*, 48 :3453–3458, 2013.
- [28] Milosevic, S.; Milanovic, I.; Mamula, B.P.; Dukic, A.; Rajnovic, D.; Pasquini, L.; Novakovic, J.G. Hydrogen desorption properties of MgH₂ catalysed with NaNH₂. *Int. J. Hydrogen Energy*, pages 1–7, 2013.

- [29] Liu, S.S.; Li, Z.B.; Jiao, C.L.; Si, X.L.; Yang, L.N.; Zhang, J.; Zhou, H.Y.; Huang, F.L.; Gabelica, Z.; Schick, C.; Sun, L.X.; Xu, F. Improved reversible hydrogen storage of LiAlH_4 by nano-sized TiH_2 . *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :2770–2777, 2013.
- [30] Li, L.; Qiu, F.; Wang, Y.; Xu, Y.; An, C.; Liu, G.; Jiao, L.; Yuan, H. Enhanced hydrogen storage properties of TiN-LiAlH_4 composite. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :3695–3701, 2013.
- [31] Sakintuna, B.; Lamari-Darkrim, F.; Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage : A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 :1121–1140, 2007.
- [32] Jain, I.P.; Pragma Jain; Ankur Jain. Novel hydrogen storage materials : A review of lightweight complex hydrides. *J. Alloys Compds*, 503 :303–339, 2010.
- [33] Matsunaga, T.; Buchter, F.; Miwa, K.; Towata, S.; Orimo, S.; Zuttel, A. Magnesium borohydride : A new hydrogen storage material. *Renewable Energy*, 33 :193–196, 2008.
- [34] Jiang, J.; Wei, J.; Leng, H.; Li, Q.; Chou, K.C. Effect of Al on the hydrogen storage properties of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :10919–10925, 2013.
- [35] Zhang, Z.G.; Wang, H.; Liu, J.W.; Zhu, M. Synthesis and hydrogen storage characteristics of Mg-B-H compounds by a gas-solid reaction. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :5309–5315, 2013.
- [36] Christian, M.; Aguey-Zinsou, K.F. Synthesis of core-shell $\text{NaBH}_4\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Sn}$) nanoparticles leading to various morphologies and hydrogen storage properties. *Chem. Commun.*, 49 :6794–6796, 2013.
- [37] Liu, D.M.; Liu, Q.Q.; Si, T.Z.; Zhang, Q.A.; Fang, F.; Sun, D.L. Superior hydrogen storage properties of LiBH_4 catalyzed by $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$. *Chem. Commun.*, 47 :5741–5743, 2011.
- [38] Liu, D.M.; Gao, C.; Qian, Z.X.; Si, T.Z.; Zhang, Q.A. Reversible hydrogen storage in $\text{LiBH}_4/\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :3291–3296, 2013.
- [39] Nakamori, Y.; Orimo, S. Li-N based hydrogen storage materials. *Mater. Sci. Eng. B*, 108 :48–50, 2004.
- [40] Moysan, I. Le stockage embarqué de l'hydrogène. *Clefs CEA*, 50-51 :56–60, 2005.
- [41] Kwon, H.; Kim, J.; Yoo, J.H.; Cho, S.W. Control of hydrogen storage properties of $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr})(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})_5$ alloys with microstructural parameters. *J. Alloys Compds*, 570 :114–118, 2013.
- [42] Chumphongphan, S.; Paskevicius, M.; Sheppard, D.A.; Buckley, C.E. Effect of Al and Mo substitution on the structural and hydrogen storage properties of CaNi_5 . *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :2325–2331, 2013.

- [43] Peng, X.; Liu, L.; Fan, Y.; Ji, L.; Zhang, B.; Zhang, Z. Microstructures and electrochemical characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{4.2}\text{Mn}_{0.9-x}\text{Cu}_{0.37}(\text{V}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_x$ hydrogen storage alloys. *Electrochim. Acta*, 93 :207–212, 2013.
- [44] Balogun, M.S.; Wang, Z.; Chen, H.; Deng, J.; Yao, Q.; Zhou, H. Effect of Al content on structure and electrochemical properties of $\text{LaNi}_{4.4-x}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_x$ hydrogen storage alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :10926–10931, 2013.
- [45] Khaldi, C.; Boussami, S.; Tliha, M.; Azizi, S.; Fenineche, N.; El-Kedim, O.; Mathlouthi, H.; Lamloumi, J. The effect of the temperature on the electrochemical properties of the hydrogen storage alloy for nickel-metal hydride accumulators. *J. Alloys Compds*, 574 :59–66, 2013.
- [46] Angstrom, J.; Johansson, R.; Rude, L.H.; Gundlach, C.; Scheicher, R.H.; Ahuja, R.; Eriksson, O.; Jensen, T.R.; Sahlberg, M. Hydrogen storage properties of the pseudo binary laves phase $(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2$ system. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :9772–9778, 2013.
- [47] Jat, R.A.; Parida, S.C.; Renu Agarwal; Kulkarni, S.G. Effect of Ni content on the hydrogen storage behavior of $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :1490–1500, 2013.
- [48] Shi, F.; Xiao, H. Hydrogen storage properties of Nb-Hf-Ni ternary alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 :2318–2324, 2013.
- [49] Birry, L.; Lasia, A. Effect of crystal violet on the kinetics of H sorption into Pd. *Electrochim. Acta*, 51 :3356–3364, 2006.
- [50] Adams, B.D.; Ostrom, D.A.; Chen, A. Hydrogen Electrosorption into Pd-Cd Nanostructures. *Langmuir*, 26 :7632–7637, 2010.
- [51] Bavykin, D.B.; Lapkin, A.A.; Plucinski, P.K.; Friedrich, J.M.; Walsh, F.C. Reversible Storage of Molecular Hydrogen by Sorption into Multilayered TiO_2 Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 109 :19422–19427, 2005.
- [52] Ahmad, M.; Din, R.; Pan, C.; Zhu, J. Investigation of Hydrogen Storage Capabilities of ZnO-Based Nanostructures. *J. Phys. Chem. C*, 114 :2560–2565, 2010.
- [53] Vondrak, J. Electrochemical absorption of hydrogen in transition metal oxides-II. Sorption of hydrogen in titanium monoxide TiO . *Electrochim. Acta*, 32 :163–170, 1987.
- [54] Storms, E.K. *The Refractory Carbides*. Academic Press, New York, 1967.
- [55] Pierson, H.O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. NJ, Noyes Publications : Westwood edition, 1996.

- [56] Ignaszak, A.; Song, C.; Zhu, W.; Zhang, J.; Bauer, A.; Baker, R.; Neburchilov, V.; Ye, S.; Campbell, S. Titanium carbide and its core-shelled derivative TiC/TiO₂ as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta*, 69 :397–405, 2012.
- [57] Vallauri, D.; Atlas Adrian, I.C.; Chrysanthou, A. TiC-TiB₂ composites : A review of phase relationships, processing and properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 :1697–1713, 2008.
- [58] Murray, J.L. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*. ASM International, 1987.
- [59] Gusev, A.I.; Rempel, A.A.; Magerl, A.J. *Disorder and Order in Strongly Non-stoichiometric Compounds, Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*. Berlin : Springer-Verlag, 2001.
- [60] Gusev, A.I. Phase equilibria, phases and chemical compounds in the Ti-C system. *Russ. Chem. Rev.*, 71 :439–463, 2002.
- [61] Parthe, E.; Yvon, K. On the Crystal Chemistry of the Close Packed Transition Metal Carbides. II. A Proposal for the Notation of the Different Crystal Structures. *Acta Cryst.*, B26 :153–163, 1970.
- [62] Em, V.T.; Tashmetov, M.Yu. The structure of the ordered phase in rocksalt type titanium carbide, carbidenitride, and carbidehydride. *Phys. Stat. Sol.*, 198 :571–575, 1996.
- [63] Zueva, L.V.; Gusev, A.I. Effect of nonstoichiometry and ordering on the period of the basis structure of cubic titanium carbide. *Phys. Solid State*, 41 :1032–1038, 1999.
- [64] Goretzki, H. Neutron diffraction studies on titanium-carbon and zirconium-carbon alloys. *Phys. Stat. Sol.*, 20 :K141–K143, 1967.
- [65] Moisy-Maurice, V.; Lorenzelli, N.; De Novion, C.H.; Convert, P. High temperature neutron diffraction study of the order-disorder transition in TiC_{1-x}. *Acta Metallurgica*, 30 :1769–1779, 1982.
- [66] Billingham, J.; Bell, P.S.; Lewis, M.H. Vacancy Short-Range Order in Substoichiometric Transition Metal Carbides NaCl Structure. I. Electron Diffraction Studies of Short-Range Ordered Compounds. *Acta Crystallogr.*, A28 :602–606, 1972.
- [67] Lorenzelli, N.; Caudron, R.; Landesman, J.P.; De Novion, C.H. Influence of the ordering of carbon vacancies on the electronic properties of TiC_{0.625}. *Solid State Comm.*, 59 :765–769, 1986.
- [68] Tashmetov, M.Yu.; Em, V.T.; Lee, C.H.; Shim, H.S.; Choi, Y.N.; Lee, J.S. Neutron diffraction study of the ordered structures of nonstoichiometric titanium carbide. *Physica B*, 311 :318–325, 2002.

- [69] De Novion, C.H. ; Landesman, J.P. Order and disorder in transition metal carbides and nitrides : experimental and theoretical aspects. *Pure Appl. Chem.*, 57 :1391–1402, 1985.
- [70] Gusev, A.I. Sequence of disorder-order and order-order transitions accompanying the formation of M_2X superstructures. *JETP Letters*, 91 :119–124, 2010.
- [71] Lee, J.H. ; Thadhani, N.N. Reaction synthesis mechanism in dynamically densified Ti +C powder compacts. *Scripta Materialia*, 37 :1979–1985, 1997.
- [72] Billard, A. ; Perry, F. Pulvérisation cathodique magnétron. *Techniques de l'Ingénieur*, page M1654, 2005.
- [73] Meng, L.J. ; Azevedo, A., Dos Santos, M.P. Deposition and properties of titanium nitride films produced by dc reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 46 :233–239, 1995.
- [74] Yang, S. ; Lewis, D.B. ; Wadsworth, I. ; Cawley, J. ; Brooks, J.S. ; Munz, W.D. Investigation of substoichiometric titanium nitride grown by unbalanced magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 131 :228–233, 2000.
- [75] Tsai, D. ; Chang, Z. ; Kuo, B. ; Shiao, M. ; Chang, S. ; Shieu, F. Structural morphology and characterization of (AlCrMoTaTi)N coating deposited via magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 282 :789–797, 2013.
- [76] Braic, M. ; Balaceanu, M. ; Vladescu, A. ; Zoita, C.N. ; Braic, V. Study of (Zr,Ti)CN, (Zr,Hf)CN and (Zr,Nb)CN films prepared by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 519 :4092–4096, 2011.
- [77] Georgiev, G. ; Feschiev, N. ; Popov, D. ; Uzunov, Z. Titanium carbide thin films obtained by reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 36 :595–597, 1986.
- [78] Terwagne, G. ; Hody, H. ; Colaoux, J. Structural and quantitative analysis of stainless steel coatings deposited by DC-magnetron sputtering in a reactive atmosphere. *Surf. Coat. Technol.*, 174 :383–388, 2003.
- [79] Precht, W. ; Lunarska, A. ; Czyzniewski, A. ; Pancielejko, M. ; Walkowiak, W. Corrosion resistance, structure and mechanical properties of PVD, Ti_xN_{1-x} coatings. *Vacuum*, 47 :867–869, 1996.
- [80] Bruker Advance. Diffrac Plus TOPAS. Version 3.0, 2005.
- [81] Masson, O. Peakoc profile fitting program. Version 1.0, 2008.
- [82] Rempel, A.A. ; Gusev, A.I. Preparation of disordered and ordered highly nonstoichiometric carbides and evaluation of their homogeneity. *Phys. Solid State*, 42 :1280–1286, 2000.

- [83] Flaherty, D.W. ; May, R.A. ; Berglund, S.P. ; Stevenson, K.J. ; Mullins, C.B. Low Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Titanium Carbide with Tunable Porous Architectures. *Chem. Mater*, 22 :319–329, 2010.
- [84] Burgot, J.L. *Méthodes électrochimiques d'analyse*. Lavoisier : Paris , 2012.
- [85] Lukaszewski, M. ; Kusmierczyk, K. ; Kotowski, J. ; Siwek, H. ; Czerwinski, A. Electrosorption of hydrogen into palladium-gold alloys. *J. Solid State Electrochem*, 7 :69–76, 2003.
- [86] Khaldi, C. ; Mathlouthi, H. ; Lamloumi, J. ; Percheron-Guegan, A. Electrochemical study of cobalt-free AB₅-type hydrogen storage alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 :307–311, 2004.
- [87] Raju, M. ; Ananth, M.V. ; Vijayaraghavan, L. Electrochemical properties of MmNi_{3.03}Si_{0.85}Co_{0.60}Mn_{0.31}Al_{0.08} hydrogen storage alloys in alkaline electrolytes-A cyclic voltammetric study at different temperatures. *Electrochim. Acta*, 54 :1368–1374, 2009.
- [88] Yuan, X. ; Xu, N. Determination of hydrogen diffusion coefficient in metal hydride electrode by cyclic voltammetry. *J. Alloys Compd*, 316 :113–117, 2001.
- [89] Haimin, D. ; Xiaoliang, F. ; Chunyan, L. ; Xiangfa, L. ; Dong, J. ; Chunyang, W. First-principles study of hydrogen storage in non-stoichiometric TiC_x. *J. Alloys Compd.*, 551 :67–71, 2013.
- [90] Bard, A.J. ; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*. New York : Wiley, 2nd edition, 2001.
- [91] Misina, M. ; Bell, A.J. ; Studnicka, V. Nanocrystalline titanium carbide thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Czech. J. Phys.*, 48 :963–971, 1998.
- [92] Kusano, E. ; Satoh, A. ; Kitagawa, M. ; Nanto, H. ; Kinbara, A. Titanium carbide film deposition by DC magnetron reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 343 :254–256, 1999.
- [93] Wang, H. ; Zhang, S. ; Li, Y. ; Sun, D. Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films. *Thin Solid Films*, 516 :5419–5423, 2008.
- [94] Fouad, O.A. ; Rumaiz, A. ; Ismat Shah, S. Reactive sputtering of titanium in AR/CH₄ gas mixture : target poisoning and film characteristics. *Thin Solid Films*, 517 :5689–5694, 2009.
- [95] Zhang, S. ; Bui, X. ; Jiang, J. ; Li, X. Microstructure and tribological properties of magnetron sputtered nc-TiC/a-C nanocomposite. *Surf. Coat. Technol.*, 198 :206–211, 2005.

- [96] Li, G. ; Xia, L.F. Structural characterization of TiC_x films prepared by plasma based ion implantation. *Thin Solid Films*, 396 :16–22, 2001.
- [97] Fauchais, P. La céramisation des surfaces par dépôts (CVD, PVD et CVD assistés par plasma). *Techniques de l'Ingénieur*, à paraître, 2013.
- [98] Ma,L. ; Sui,S. ; Zhai, Y. Preparation and characterization of Ir/TiC catalyst for oxygen evolution. *J. Power Sources*, 177 :470–477, 2008.
- [99] Ou,Y. ; Cui,X. ; Zhang, X. ; Jiang, Z. Titanium carbide nanoparticles supported Pt catalysts for methanol electrooxidation in acidic media. *J. Power Sources*, 195 :1365–1369, 2010.
- [100] Morancho,R. ; Petit, J.A. ; Dabosi, F. ; Constant, G. A Corrosion Resistant Titanium Rich Deposit Prepared by Chemical Vapor Deposition at Low Temperature from Tris (2,2' bipyridine) Titanium. *J. Electrochem. Soc*, 129 :854–858, 1982.
- [101] Alloca,C. M. ; Williams,W. S. ; Kaloyeros, A. E. Electrochemical Characteristics of Amorphous Titanium Carbide Films Produced by Low Temperature Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD). *J. Electrochem. Soc*, 129 :854–858, 1982.
- [102] Stott, S.J. ; Mortimer, R.J. ; Dann, S.E. ; Oyama, M. ; Marken, F. Electrochemical properties of core-shell TiC TiO_2 nanoparticle films immobilized at ITO electrode surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 :5437–5443, 2006.
- [103] Pourbaix, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National association of corrosion engineering : Houston, Texas, USA, 1974.

Résumé :

Ce travail concerne l'étude de la faisabilité de l'insertion électrochimique de l'hydrogène dans le carbure de titane sous-stœchiométrique de formule TiC_x obtenu par des procédés de frittage réactifs conventionnels (naturel et sous charge) et sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron. L'insertion électrochimique de l'hydrogène dans ce matériau dépend grandement de plusieurs facteurs : le procédé d'élaboration, la structure cristalline et la stœchiométrie du carbure. Le frittage sous charge des carbures TiC_x avec x inférieur ou égal à 0,70 mènent à l'obtention d'une structure cristalline ordonnée où les plans (111) de carbone sont partiellement vides permettant l'insertion de l'hydrogène dans le matériau. A l'inverse, les carbures préparés par frittage naturel à haute température (2100°C) ne permettent pas l'insertion de l'hydrogène quelle que soit la stœchiométrie du carbure car les lacunes de carbone sont désordonnées dans leur structure cristalline. Néanmoins, il est possible d'ordonner ces lacunes de carbones par des recuits thermiques à basse température (730°C) et d'identifier de nouveau les plans (111) de carbone partiellement vides comme responsable de la l'insertion de l'hydrogène dans le carbure de titane dont le coefficient de diffusion a été estimé à $1,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ dans $TiC_{0,60}$. La réaction électrochimique d'oxydation du carbure de titane a aussi été étudiée, où il est démontré que le carbure de titane s'oxyde en TiO_2 avec un rejet de CO_2 .

Mots clés : Stockage d'hydrogène, Insertion électrochimique, Carbure de titane, Structure cristalline, Lacunes ordonnées, Frittage réactif, Dépôt PVD.

Abstract :

This work deals with the feasibility of the electrochemical hydrogen insertion into the substoichiometric titanium carbides TiC_x ($0.5 \leq x \leq 1$) obtained by conventional reactive sintering (natural and hot pressing), and under the form of thin films, as obtained by magnetron reactive sputtering. The electrochemical hydrogen insertion in this material strongly depends on several parameters : (i) the elaboration process ; (ii) the crystalline structure ; and (iii) the stoichiometry of the carbide. The carbides TiC_x obtained by hot pressing with x lower or equal to 0.70 present an ordered crystalline structure where the (111) carbon plans are partially empty, allowing the hydrogen insertion into the material. On the contrary, the carbides prepared by reactive sintering at high temperature (2100°C) do not allow the hydrogen insertion whatever the carbide stoichiometry, because of the disorder of the carbon vacancies inside the crystalline structure. Nevertheless, it is possible to order these carbon vacancies by annealing at low temperature (730°C), this treatment rendering again the carbon plans (111) partially empty, and so, allowing the hydrogen to penetrate inside the titanium carbide with a diffusion coefficient estimated at $1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ in $TiC_{0,60}$. The electrochemical reaction of oxidation of the titanium carbide was also studied, and it is demonstrated that TiC oxidizes into TiO_2 accompanied by a CO_2 release.