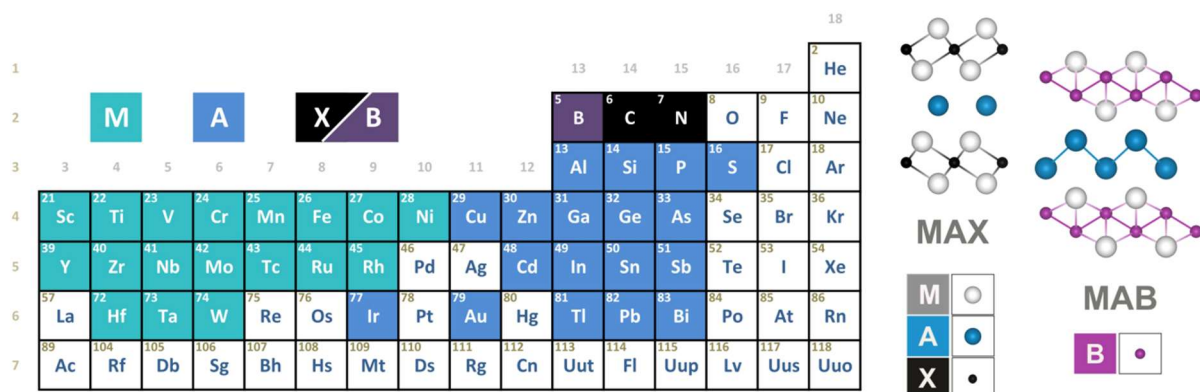


# Thèse : Étude de carbures et borures nanolamellaires obtenus par réaction auto-propagée haute-température pour l'énergie.

**Directeur de thèse :** Dominique Vrel, Directeur de Recherche : [dominique.vrel@lspm.cnrs.fr](mailto:dominique.vrel@lspm.cnrs.fr)  
**Co-encadrant :** Dr. Axel Zuber, Maître de Conférences : [axel.zuber@cnrs.fr](mailto:axel.zuber@cnrs.fr)

## Contexte

Les composés nanolamellaires sont caractérisés, à l'échelle de leur maille cristallographique, par des empilements de couches successives qui peuvent être de natures différentes. Elles peuvent en effet présenter une alternance de couches de types métallique ou intermétallique pour les unes, et céramiques pour les autres, c'est le cas de la famille des phases MAX dont les composés les plus connus sont  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ , et  $Ti_3SiC_2$ . MAX est en fait un acronyme, la lettre M représentant un métal de transition (en vert sur la figure), la lettre A traditionnellement un élément du bloc p ou plus rarement des métaux de transition adjacents (en bleu sur la figure). Enfin, la lettre X représente soit le carbone, soit l'azote (en noir sur la figure). Les phases MAX ont connu un fort essor ces 25 dernières années, tout d'abord du fait de leurs propriétés hybrides métallique-céramique, leur apportant à la fois de très bonnes propriétés mécaniques à haute température, une bonne résistance à la corrosion, et une certaine usinabilité [1a,1b]. Plus récemment (2011), des techniques d'exfoliation ont été développées pour supprimer des phases MAX l'élément A, créant la famille de leurs dérivés à deux dimensions appelés « MXènes » par analogie avec le graphène. Ceux-ci ont largement augmenté l'intérêt pour les phases MAX et sont notamment étudiés pour leurs propriétés catalytiques (conversion et stockage d'énergie) ou de blindage électromagnétique [2a,2b]. Enfin, ces 5 dernières années, nous avons vu apparaître des phases analogues aux MAX appelées MAB, où l'élément X est ici remplacé par du bore et la structure cristallographique légèrement déformée (voir figure)[3].



L'atout majeur des phases MAX/MAB et de leurs dérivés est leur large palette de compositions possibles permettant la fabrication d'une phase sur-mesure pour une application [5]. Cependant, les techniques de frittage haute température utilisées pour la synthèse des phases MAX entraînent un coût de production élevé qui se répercute d'autant plus dans le prix des dérivés 2D, appelant au développement de techniques de synthèse moins énergivores et chronophages [6,7]. C'est dans ce cadre que depuis un peu plus d'un an, nous travaillons sur la synthèse durable de ces matériaux pour des applications énergétiques.

## Positionnement du projet

Dans cette thèse, nous nous proposons d'étudier la synthèse de composés proches de la limite actuellement atteinte dans les compositions, d'une part en nous intéressant aux composés MAX où A= Sn, Pb (en plus du classique Si), M= W, Ta, Mo, V, Nb et X=C, et d'autre part aux MAB avec M = Fe, Co, Ni. Ces composés pourront alors être étudiés soit sous la forme de massifs de phase MAX/MAB, soit sous la forme de MXène/MBène.

L'originalité de notre démarche repose sur l'utilisation de réactions auto-propagées à haute température permettant la synthèse rapide de grandes quantités de matière et à moindre coût de matériaux. Une étude préliminaire réalisée lors du stage M2 d'Anna Chen en 2025 a permis d'explorer les différentes voies de synthèse pour les composés de la famille M-Sn-C (M = Ti, V, Mo, Ta, Nb). Elle a pu démontrer la faisabilité du projet par l'obtention de la phase MAX monométallique  $Ti_2SnC$  (figure 2.A) ainsi que, avec l'ajout d'éléments M pour tendre vers des phases à composition complexe, la formation de carbures à haute entropie à base de titane, vanadium et niobium (figure 2.B).

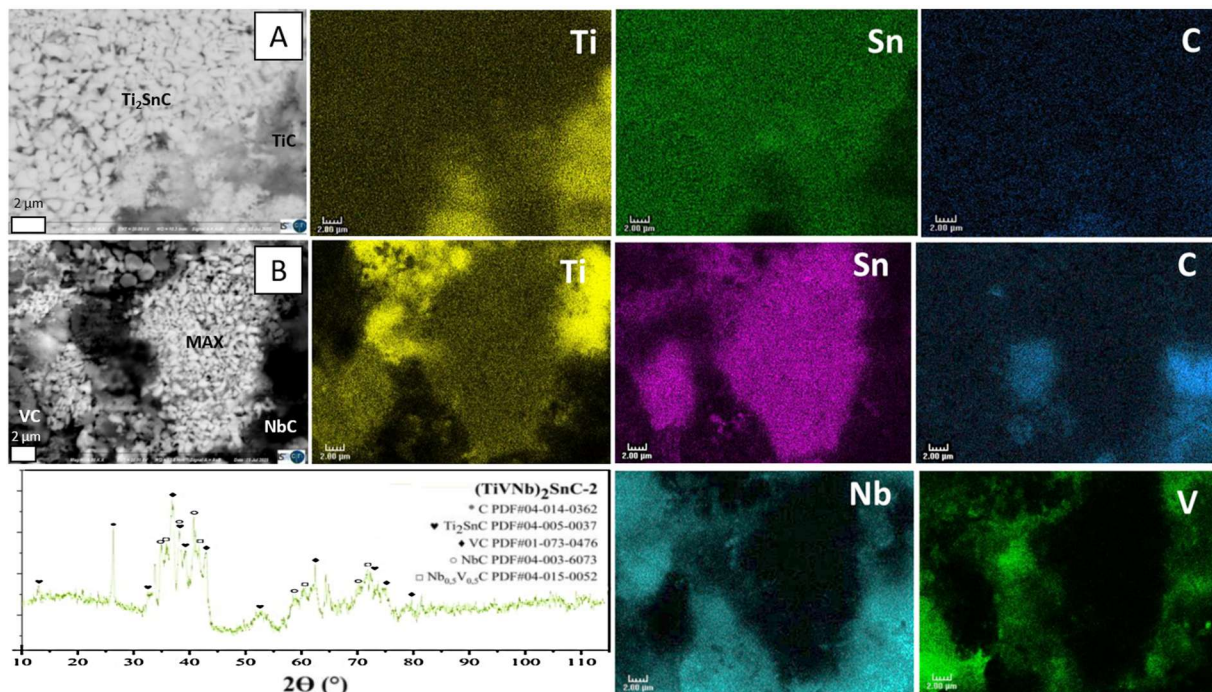


Figure 2 : Micrographies MEB et cartographies EDS de poudres compactées A) d'une synthèse de  $Ti_2SnC$  et B) d'une synthèse de phase à haute entropie par SHS avec le diffractogramme indexé correspondant (travaux d'Anna Chen).

Ce travail, socle fondamental qui a permis de synthétiser les phases MAX du système Ti-Al-C (stage de Souaad Assakali), a soulevé de nombreuses questions quant aux facteurs orientant la formation des phases MAX par SHS, sans parler des pistes prometteuses pour des matériaux à haute entropie. Ces pistes, ainsi que celle des phases MAB, seront explorées cette année encore dans le cadre de stages de master 2 par Sidra Khalil et Michał Dzideczek.

## Programme de travail

À partir des résultats obtenus lors des stages mentionnés, entre temps valorisés sous la forme d'un article scientifique marquant l'ouverture de cette thématique au laboratoire, un système modèle sera sélectionné parmi les compositions testées. Une fois cette base définie, le programme sera le suivant.

Dans un premier temps, une optimisation du procédé sera menée, par un plan d'expérience, afin de tendre vers les phases souhaitées (tâche 1). Après synthèse et caractérisation des produits par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) deux voies seront explorées : l'étude du matériau sous forme de massif, et la synthèse de matériaux 2D (MXènes/MBènes).

L'étude de phase MAX/MAB sous forme de massif consistera dans un premier temps à densifier les poudres obtenues par SHS. La densification des poudres sera faite par frittage flash, en faisant varier les paramètres de pression et température afin de minimiser la porosité du massif, caractérisée par pycnométrie. La microstructure initiale sera caractérisée par MEB et DRX afin d'établir la pureté, les taille des grains ainsi que l'orientation. Cette étape sera suivie de l'étude de la stabilité thermique par DRX in-situ, qui permettra également de déterminer la nature des phases formées lors de l'oxydation, ainsi que de l'étude des propriétés mécaniques (microdureté, ténacité, essais en compression).

La synthèse de matériaux 2D (MXènes/MBènes) sera quant à elle axée sur l'étude de l'exfoliation des poudres synthétisées par SHS. L'exfoliation chimique de l'élément A, traditionnellement obtenue par un protocole à base d'un mélange d'acide chlorhydrique et de fluorure de lithium pour produire de l'acide fluorhydrique, sera ici abordé par des méthodes alternatives de la littérature, comme les sels fondus, l'électrochimie, et la synthèse hydrothermale.

Les poudres obtenues seront caractérisées par MEB, microscopie électronique en transmission, et spectroscopies (Raman). Cette étape sera suivie de l'étude de la stabilité thermique par DRX in-situ, qui permettra également de déterminer la nature des phases formées lors de l'oxydation. Les matériaux synthétisés seront partagés avec des collaborateurs à l'international pour les différentes applications citées en introduction : catalyseur pour l'électrolyse, supercondensateur (groupes de Michelle Browne et Tristan Petit au Helmholtz Zentrum Berlin).

#### [Environnement matériel et scientifique de l'équipe d'accueil](#)

L'étudiant sera accueilli au sein de l'équipe 3MPI et bénéficiera à ce titre d'un poste pour son travail de recherche bibliographique, l'exploitation et la rédaction de ses résultats. Tout le matériel nécessaire à la réalisation des travaux expérimentaux (équipement, consommables, EPI) est disponible au laboratoire, permettant un démarrage rapide du projet. L'encadrement, complétée par l'équipe de soutien à la recherche (DRX, MEB), se compose de chercheurs expérimentés dans la synthèse et la caractérisation de matériaux complexes qui pourront accompagner l'étudiant. Des rendez-vous réguliers seront organisés pour suivre les avancées de la thèse, ainsi que guider l'étudiant dans sa carrière. Celui-ci sera en ce sens incité à postuler à différents financements pour se former ou visiter d'autres laboratoires tels que ceux de nos partenaires étrangers, et présenter ses travaux lors de conférences internationales.

## Références bibliographiques

- [1a] M. Guo et al. (2024). *Materials Research Letters* 12, 765–796. 10.1080/21663831.2024.2379567
- [1b] A. Zhou et al. (2021). *Journal of Advanced Ceramics* 10, 1194–1242. 10.1007/s40145-021-0535-5
- [2a] Anasori et al. *ACS Nano* 13 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06394>
- [2b] M.L. Matias et al. (2024) *Materials Today Advances* 23, 2024, 10.1016/j.mtadv.2024.100512
- [3] KUbirtza et al. *ChemPlusChem* 88 (2023). <https://doi.org/10.1002/cplu.202300214>
- [4] M. Dahlvist et al. (2024). *Materials Today* 72, 1-24. 10.1016/j.mattod.2023.11.010
- [5] M. Dahlvist et al. (2022). *Nanoscale* 14, 10958-10971. 10.1039/D2NR02414D
- [6] J. Gonzalez-Julian (2021) *Journal of the American Ceramic Society* 104, 659–690. 10.1111/jace.17544
- [7] J. Merz et al. (2024). *Materials Letters* 360, 135869 10.1016/j.matlet.2024.135869.