

# Thèse de doctorat

## Université de Limoges

### ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI)

Laboratoire de développement des procédés de Recyclage et Valorisation pour les systèmes Energétiques décarbonés (LRVE) du CEA de Marcoule et Institut de Recherche sur les CERamiques (IRCER) de Limoges.

Thèse pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Limoges

Discipline/Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par  
**Btisseem Malek**

Le 21 décembre 2022

## Etude de l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane dans un milieu sel fondu

Thèse co-dirigée par : **Alexandre MAITRE** et **Yann LE PETITCORPS**  
Co-encadrée par : **Jérôme SERP**, **Nicolas PRADEILLES** et **Franck DOREAU**

JURY :

Président du jury

M. [Prénom Nom, grade, laboratoire, établissement de rattachement]

Rapporteurs

M. Jean François SILVAIN, Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, université de Bordeaux

M. Michel VILASI, Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine

Examineurs

M. Franck DOREAU, Ingénieur Chercheur, LSEM, CEA de Marcoule

M. Jérôme SERP, Ingénieur Chercheur, LRVE, CEA de Marcoule

M. Nicolas PRADEILLES, Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges

M. Yann LE PETITCORPS, Professeur, LCTS, Université de Bordeaux

M. Alexandre MAITRE, Professeur, IRCER, Université de Limoges



*Épigraphe (citation d'un auteur que vous souhaitez mettre en exergue de votre thèse)*

**Nom de l'auteur**

## Remerciements

---

Écrivez vos remerciements dans cette rubrique (professeurs, amis, famille, etc).

## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



## Table des matières

|  |    |
|--|----|
| Introduction .....   | 17 |
| Chapitre I. Synthèse bibliographique .....   | 21 |
| I.1. Le titane .....   | 21 |
| I.2. Principaux secteurs d'utilisation du titane .....   | 22 |
| I.3. Procédés de fabrication du titane métallique .....  | 24 |
| I.3.1. Procédé Hunter .....  | 24 |
| I.3.2. Procédé Kroll .....   | 24 |
| I.3.3. Procédé Ginatta .....   | 26 |
| I.3.4. Procédé FFC Cambridge .....   | 31 |
| I.3.5. Procédé OS (Ono-Suzuki) .....   | 33 |
| I.3.6. Procédé Chinuka, MER et USTB .....  | 35 |
| I.4. Bilan de l'étude bibliographique .....  | 37 |
| Chapitre II. Dispositifs expérimentaux et techniques utilisées .....                           | 39 |
| II.1. Partie Céramique : Techniques expérimentales et matières premières .....                 | 39 |
| II.1.1. Les matières premières .....   | 39 |
| a. Le dioxyde de titane .....  | 39 |
| b. Le carbone .....  | 40 |
| II.1.2. Les fours .....  | 41 |
| a. Four de marque « V.A.S. » (Vide Appareillages Scientifiques) .....                          | 41 |
| b. Four de référence de type VHT-GR (Nabertherm) .....   | 42 |
| c. Four de frittage « flash » .....  | 42 |
| II.2. Partie pyrochimique : Techniques expérimentales .....                                    | 44 |
| II.2.1. La cellule de travail, les creusets et les électrodes .....                            | 44 |
| a. La cellule de travail et les creusets .....   | 44 |
| b. Les électrodes .....  | 45 |
| c. L'électrode de travail : $E_W$ .....  | 46 |
| d. La contre électrode : CE .....  | 46 |
| e. L'électrode de référence : $E_{réf}$ .....  | 47 |
| II.2.2. Potentiostats .....  | 48 |
| II.2.3. Traitement et caractéristiques des mélanges de sels .....                              | 48 |
| a. Solvants .....  | 48 |
| b. Solutés .....   | 48 |
| II.2.4. Techniques électrochimiques utilisées .....  | 49 |
| a. Voltammétrie cyclique .....   | 49 |
| b. Voltammétrie à vague carrée .....   | 50 |
| c. La chronopotentiométrie .....   | 51 |
| d. Les électro-raffinages .....  | 52 |
| II.2.5. Techniques d'analyse et de caractérisation des prélèvements salins et des dépôts ..... | 54 |
| a. Préparation des dépôts de Ti pour la caractérisation des surfaces .....                     | 54 |
| b. Diffraction des rayons X (DRX) .....  | 54 |
| c. Microscopie électronique à balayage : MEB .....   | 55 |
| d. Spectrométrie de masse .....  | 55 |
| e. Analyse élémentaire par instrumentation de gaz (IGA) .....                                  | 56 |
| Chapitre III. Partie céramique - synthèse de l'oxycarbure de titane .....                      | 58 |

|  |     |
|--|-----|
| III.1. Etat de l'art sur l'oxycarbure de titane .....  | 59  |
| III.1.1. Propriétés physicochimiques et structurales du système Ti-C-O .....                                   | 59  |
| III.1.2. Réactivité de l'oxycarbure de titane .....  | 63  |
| a. Réduction carbothermique de $TiO_2$ .....   | 63  |
| b. Frittage de l'oxyde et du carbure de titane .....   | 67  |
| III.1.3. Electro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane dans un milieu sel fondu                        | 68  |
| III.2. Synthèse des poudres d'oxycarbure de titane par réduction carbothermique.....                           | 70  |
| III.2.1. Protocole de synthèse de l'oxycarbure de titane $TiC_{0,5}O_{0,5}$ .....                              | 70  |
| III.2.2. Caractérisations physico-chimiques des poudres de $TiC_xO_{1-x}$ .....                                | 72  |
| a. Caractérisation structurale par DRX.....  | 72  |
| b. Caractérisation morphologique par MEB.....  | 75  |
| III.3. Frittage SPS des poudres d'oxycarbure de titane .....   | 77  |
| III.3.1. Détermination de la densité relative des pastilles produites.....                                     | 79  |
| III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X des pastilles .....                                      | 80  |
| III.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des pastilles....                       | 81  |
| III.4. Conclusion du chapitre III.....   | 84  |
| Chapitre IV. Comportement électrochimique des ions titane en milieux sels fondus.....                          | 86  |
| IV.1. Antécédents bibliographiques sur la réduction des ions titane en milieu de sels<br>fondus.....           | 86  |
| IV.1.1. Réduction en milieu chlorures fondus.....  | 86  |
| IV.1.2. Réduction en milieu chloro-fluorés fondus.....   | 89  |
| IV.2. Comportement électrochimique des ions titane en milieu chlorure LiCl-KCl avec ajout<br>de fluorure ..... | 91  |
| IV.2.1. Etude par voltammétrie cyclique .....  | 91  |
| IV.2.2. Etude par voltammétrie à vague carrée.....   | 97  |
| a. Calcul du nombre d'électrons.....   | 97  |
| b. Détermination des coefficients de diffusion .....   | 102 |
| IV.2.3. Etude par chronopotentiométrie .....   | 105 |
| IV.2.4. Etude par chronopotentiométrie inverse.....  | 106 |
| a. Estimation des rendements faradiques de déposition .....  | 106 |
| b. Estimation du courant limite de diffusion par chronopotentiométrie inverse.....                             | 111 |
| IV.2.5. Conclusion .....   | 112 |
| IV.3. Comportement électrochimique des ions titane en milieu chloro-fluoré LiCl-LiF.....                       | 113 |
| IV.3.1. Etude par voltammétrie cyclique .....  | 113 |
| IV.3.2. Etude par voltammétrie à vague carrée.....   | 115 |
| IV.3.3. Mesure des coefficients de diffusion.....  | 118 |
| IV.3.4. Etude par chronopotentiométrie .....   | 121 |
| IV.3.5. Etude par chronopotentiométrie inverse.....  | 122 |
| a. Détermination des rendements faradiques de déposition.....  | 122 |
| b. Détermination du courant limite de diffusion par chronopotentiométrie inverse ...                           | 124 |
| c. Conclusion .....  | 125 |
| IV.4. Caractérisation par diffraction des rayons X des sels étudiés .....                                      | 126 |
| IV.4.1. Analyse par DRX du sel LiCl-KCl- $K_2TiF_6$ .....  | 126 |
| IV.4.2. Analyse par DRX du sel LiCl-LiF- $K_2TiF_6$ .....  | 128 |
| IV.4.3. Conclusion sur l'analyse par DRX des deux sels étudiés .....   | 129 |
| IV.5. Etude de l'électro-dissolution de l'oxycarbure de titane.....  | 130 |
| IV.5.1. Potentiel de dissolution de l'anode en $TiC_xO_y$ .....  | 130 |
| IV.5.2. Analyse des gaz émis à l'anode par spectromètre de masse .....   | 131 |

|   |     |
|---|-----|
| IV.6. Conclusion du chapitre IV .....   | 133 |
| Chapitre V. Electro-dissolution d'une anode en oxycarbure de titane dans le milieu sel fondu optimisé.....      | 135 |
| V.1. Etat de l'art sur l'électrodéposition du titane métallique.....  | 136 |
| V.2. Réalisation de dépôt de titane par électro-raffinage.....  | 139 |
| V.2.1. Electro-raffinage d'une plaque de titane .....   | 140 |
| a. Electro-déposition de titane à 580 °C .....  | 140 |
| ◇ Présentation des résultats .....  | 141 |
| ◇ Analyse par diffraction des rayons X des dépôts de titane.....  | 143 |
| ◇ Observations micrographiques des dépôts de titane par microscope électronique à balayage .....                | 144 |
| ◇ Analyse et cartographie par EDS.....  | 146 |
| b. Electro-déposition de titane à 700 °C .....  | 148 |
| ◇ Présentation des résultats .....  | 149 |
| ◇ Caractérisation par diffraction des rayons X des dépôts de titane.....  | 151 |
| ◇ Observations microstructurales des dépôts de titane.....  | 151 |
| ◇ Analyse et cartographie par EDS.....  | 153 |
| c. Conclusion .....   | 155 |
| V.2.2. Electro-raffinage de l'oxycarbure de titane .....  | 156 |
| a. Présentation des résultats.....  | 157 |
| b. Analyse par DRX des dépôts de titane.....  | 161 |
| c. Observation macroscopique de l'anode $TiC_xO_y$ après électro-raffinage.....                                 | 162 |
| d. Observation microscopique par MEB de l'anode $TiC_xO_y$ après électro-raffinage ..                           | 164 |
| e. Evaluation de la qualité du dépôt de titane par analyse élémentaire, dosage de l'oxygène et du carbone ..... | 164 |
| f. Conclusion .....   | 166 |
| V.3. Conclusion.....  | 168 |
| Conclusion .....  | 170 |
| Références bibliographiques .....   | 176 |
| Annexe .....  | 187 |

## Table des illustrations

|  |    |
|--|----|
| Figure I-1 : section longitudinale d'un réacteur aéronautique de Rolls Royce plc U.K [24].   | 23 |
| Figure I-2 : illustration schématique des principales étapes du procédé Kroll [41].  | 25 |
| Figure I-3 : schéma du processus d'électrolyse du $TiCl_4$ [45].   | 26 |
| Figure I-4 : les énergies libres standard de formation des chlorures de titane en fonction de la température [46].   | 27 |
| Figure I-5 : dépôt électrolytique du titane déposées sur une cathode [48].   | 28 |
| Figure I-6 : schéma de l'interphase cathodique/anodique multicouche montrant comment le $TiCl_4$ réagit dans chaque couche pour se réduire progressivement en Ti liquide au fond de la cathode [50]. | 30 |
| Figure I-7 : a) régime thermique [48] et b) Photographie de l'électrolyte et la cathode du titane solidifiés [6].  | 31 |
| Figure I-8 : schéma de la cellule électrolytique utilisée dans le procédé FFC-Cambridge [55].  | 32 |
| Figure I-9 : schéma de la cellule électrolytique utilisée dans le procédé OS [62].   | 34 |
| Figure I-10 : schéma du procédé Chinuka.   | 36 |
| Figure I-11 : schéma du procédé MER, à gauche, une photographie de l'anode avant et après l'électro-raffinage et à droite, une photographie des dépôts de titane à la cathode [77].                  | 37 |
| Figure II-1 : diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur la poudre d'anatase commerciale.  | 40 |
| Figure II-2 : micrographies MEB de la poudre d'anatase commerciale.  | 40 |
| Figure II-3 : micrographie MEB de la poudre de noir de fumée.  | 41 |
| Figure II-4 : four à moufle à résistor en graphite pour les traitements hautes températures [81].  | 42 |
| Figure II-5 : schéma de principe d'un montage de frittage SPS.   | 43 |
| Figure II-6 : photographies du dispositif expérimental utilisé pour les expériences en milieux chlorures et chloro-fluorures.  | 44 |
| Figure II-7 : schéma des électrodes utilisées pour l'études analytique et pour l'électro-raffinage.  | 46 |
| Figure II-8 : voltammogrammes cyclique du solvant LiCl-LiF montrant le recalage en potentiel des courbes. $E_w : W$ , $E_{aux} : Mo$ et $E_{ref} : Mo$ .   | 47 |
| Figure II-9 : variation du potentiel en fonction du temps, et allure caractéristique des voltammogrammes à vague carrée [94].  | 50 |
| Figure II-10 : schéma de la cellule d'électro-raffinage et du circuit des gaz jusqu'à leur analyse par spectrométrie de masse.   | 54 |
| Figure II-11 : représentation schématique d'un spectromètre de masse.  | 55 |
| Figure II-12 : photographie de l'analyseur ONH.  | 56 |



|   |    |
|---|----|
| Figure II-13 : les différentes étapes utilisées pour l'analyse des échantillons de dépôts de Ti.<br>.....   | 57 |
| Figure III-1 : représentation schématique de la structure cristallographique idéale. ....   | 59 |
| Figure III-2 : diagramme de phase du système titane-carbone [108]. ....   | 60 |
| Figure III-3 : paramètre de maille du monocarbure de titane (TiC) en fonction de la composition [110]. ....   | 60 |
| Figure III-4 : évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de titane en fonction des rapports C/Ti [126]. ....   | 63 |
| Figure III-5 : schéma du mécanisme de la réaction de réduction carbothermique du dioxyde de titane [127]. ....  | 64 |
| Figure III-6 : clichés DRX obtenus sur des anodes après une électrolyse de 4 heures, (a) $TiC_{0,7}O_{0,3}$ , (b) $TiC_{0,5}O_{0,5}$ , (c) $TiC_{0,4}O_{0,6}$ et (d) $TiC_{0,2}O_{0,8}$ [131]. ....   | 69 |
| Figure III-7 : diagrammes de diffraction des rayons X des produits de carboréduction (noir) et de recuit (rouge) synthétisés à 1400 °C pendant 4h (conditions pour les deux traitements thermiques) dans le four VAS, a : diagrammes complets, b : zoom sur l'axe y et c : zoom sur l'axe x. ....   | 72 |
| Figure III-8 : diagrammes de diffraction des rayons X des produits de carboréduction (noir) et de recuit (rouge) synthétisés à 1500 °C pendant 4h (conditions des deux traitements thermiques) dans les réacteurs VAS et VHT, a : diagrammes complets, b : zoom sur l'axe y et c : zoom sur l'axe x. ....   | 73 |
| Figure III-9 : diagramme de diffraction des rayons X du produit de carboréduction synthétisé à 1600 °C pendant 4h dans le réacteur VAS, a : diagramme complet et b : zoom sur l'axe y. ....   | 73 |
| Figure III-10 : évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de titane en fonction des rapports C/Ti recalculés à 1500 °C et 1600 °C à partir des valeurs présentées par F. Réjasse [126] et la loi de Vegard correspondante en pointillées. ....   | 74 |
| Figure III-11 : micrographies MEB à différents grossissements, images de gauche : $\times 3300$ et images de droite : $\times 6500$ , de poudres d'oxycarbure de titane produites à différentes températures de carboréduction, A : 1400 °C, B : 1500 °C et C : 1600 °C. En dessous leurs distributions granulométriques associées présentées sous forme d'histogrammes. .... | 76 |
| Figure III-12 : schéma de la matrice de graphite a) entourée de la chemise en feutre de carbone, b) placée entre les spacers, c) et d) respectivement schéma et photographie à haute température. ....  | 78 |
| Figure III-13 : pastilles d'oxycarbure de titane frittées par SPS a) avant polissage : présence de papier graphite et b) après polissage et c) pastille découpée. ....  | 79 |
| Figure III-14 : diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de $TiC_xO_{1-x}$ , en noir : diagrammes de DRX des poudres de $TiC_xO_{1-x}$ synthétisées et en bleu : des pastilles de $TiC_xO_{1-x}$ frittées, a : diagrammes complets et b : zoom sur l'axe x. ....   | 80 |
| Figure III-15 : diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre d'oxycarbure de titane en noir et de sa pastille broyée obtenue par frittage en rouge, a) diagrammes complets et b) zoom sur l'axe x pour examiner le décalage angulaire. ....  | 81 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure III-16 : micrographies MEB à différents grossissements, a : $\times 1500$ et b : $\times 3000$ , de la fracture de pastilles d'oxycarbure de titane synthétisées à B : $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et C : $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures (carboréduction et recuit) et frittées à $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 minutes. En-dessous leurs distributions granulométriques associées présentées sous forme d'histogrammes. ....                     | 83  |
| Figure III-17 : schéma résumé du processus de synthèse et de mise en forme de l'anode en oxycarbure de titane. ....   | 85  |
| Figure IV-1 : voltammogrammes cycliques des systèmes étudiés a) : $\text{LiCl-KCl-TiCl}_2$ ( $10^{-4}\text{ mol.cm}^{-3}$ ) tracé à une vitesse de balayage de $10\text{ mV.s}^{-1}$ à $455\text{ }^{\circ}\text{C}$ et b) : $\text{NaCl-KCl-TiCl}_2$ ( $2,9.10^{-4}\text{ mol.cm}^{-3}$ ) obtenus à une vitesse de balayage de $50\text{ mV.s}^{-1}$ à $733\text{ }^{\circ}\text{C}$ [143].....  | 87  |
| Figure IV-2 : voltammogrammes à vague carrée de $\text{TiCl}_3$ ( $1,5\text{ mM}$ ) sur une électrode en tungstène dans les solutions fondues de : (a) $\text{LiCl}$ , (b) $\text{LiCl-KCl}$ , (c) $\text{NaCl-CsCl}$ et (d) $\text{CsCl}$ [144]. ....  | 88  |
| Figure IV-3 : degrés d'oxydation moyen, $n$ , du titane dans $\text{NaCl-KCl-NaF}$ après réaction de $\text{Ti}^{4+}$ et le titane métallique, le rapport molaire $r_{23} = \text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$ et $r_{\text{F}} = \text{NaFTi}_2 + \text{Ti}_3 +$ . Concentration totale d'ion titane = $0,2\text{ mol.l}^{-1}$ [145]. ....   | 89  |
| Figure IV-4 : voltammogrammes cycliques à $0,1\text{ V.s}^{-1}$ du solvant (pointillés) et du système $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$ ( $8,11 \times 10^{-5}\text{ mol.cm}^{-3}$ - $0,18\text{ mass\%}$ , $\text{F/Ti} = 6$ ) (trait plein) à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $E_{\text{w}} : \text{W}$ , $E_{\text{aux}} : \text{Mo}$ et $E_{\text{ref}} : \text{Mo}$ . Insert : voltamogramme correspondant au système étudié sans le solvant.....                                  | 91  |
| Figure IV-5: voltammogrammes cycliques à $0,1\text{ V.s}^{-1}$ du système $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$ ( $4,71 \times 10^{-4}\text{ mol.cm}^{-3}$ - $1\text{ mass\%}$ , $\text{F/Ti} = 6$ ) tracés durant le processus de réduction avec une plaque de titane à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....   | 93  |
| Figure IV-6 : voltammogrammes cycliques du système $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,57 \times 10^{-4}\text{ mol.cm}^{-3}$ - $0,34\text{ mass\%}$ , $\text{F/Ti} = 6$ ) à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , à différentes vitesses de balayage. Insert : variation de la densité de courant de pic et du potentiel de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, $E_{\text{W}} : \text{W}$ , $E_{\text{aux}} : \text{Mo}$ et $E_{\text{ref}} : \text{Mo}$ . .... | 94  |
| Figure IV-7 : variation de la densité de courant de pic et du potentiel de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour $I_{\text{A}}$ (a), $I_{\text{C}}$ et $II_{\text{C}}$ (b). ....   | 95  |
| Figure IV-8 : évolution de $J_{\text{p}}/\sqrt{v}$ des pics $I_{\text{A}}$ (a) et $I_{\text{C}}$ et $II_{\text{C}}$ (b) en fonction de la molalité dans le système $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$ ( $8,106 \times 10^{-5} - 1,123 \times 10^{-3}\text{ mol.cm}^{-3}$ ; $0,34 - 1,8\text{ mass\%}$ ) à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .96  | 96  |
| Figure IV-9 : voltammogrammes à vague carrée en réduction et en oxydation du système $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,57 \times 10^{-4}\text{ mol.cm}^{-3}$ - $0,34\text{ mass\%}$ , $\text{F/Ti} = 6$ ) à une fréquence de balayage de $36\text{ Hz}$ et une température de travail de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....  | 97  |
| Figure IV-10 : variation de la densité de courant différentiel de $I_{\text{A}}$ , $I_{\text{C}}$ et $II_{\text{C}}$ en fonction de la racine de la fréquence du système $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,57 \times 10^{-4}\text{ mol.cm}^{-3}$ - $0,34\text{ mass\%}$ , $\text{F/Ti} = 6$ ) à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....   | 98  |
| Figure IV-11 : voltammogrammes à vague carrée, en réduction et en oxydation du système $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,57 \times 10^{-4}\text{ mol.cm}^{-3}$ - $0,34\text{ mass\%}$ , $\text{F/Ti} = 6$ ) à différent degré de réduction et à une fréquence de balayage de $36\text{ Hz}$ et une température de travail de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....  | 100 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure IV-12 : voltammogrammes à vague carrée en réduction et en oxydation du système CsCl-TiCl <sub>x</sub> ( $2,89 \times 10^{-4}$ mol.cm <sup>-3</sup> - 0,34 mass%) à une fréquence de balayage de 25 Hz et une température de travail de 700 °C.....  | 101 |
| Figure IV-13 : courbes $\ln D = f(1T)$ pour la gamme de température 450 – 550 °C.....  | 102 |
| Figure IV-14 : superposition des chronoampérogrammes du LiCl-KCl-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ( $4,71 \times 10^{-4}$ mol.cm <sup>-3</sup> - 1 mass.% - F/Cl = 0,071 - F/Ti = 6) obtenus à différents potentiels appliqués à 550 °C.....  | 105 |
| Figure IV-15 : en noir, voltammogramme cyclique du système LiCl-KCl-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ( $4,71 \times 10^{-4}$ mol.cm <sup>-3</sup> - 1 mass%, F/Ti = 6) et en rouge, points de polarisation obtenus dans le même système à 550 °C, E <sub>w</sub> : W, E <sub>aux</sub> : Mo et E <sub>ref</sub> : Mo. ....                            | 106 |
| Figure IV-16 : chronopotentiogrammes inverses du système LiCl-KCl-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ( $4,71 \times 10^{-4}$ mol.cm <sup>-3</sup> - 1 mass% - F/Cl = 0,071 - F/Ti = 6) à 550 °C. ....   | 107 |
| Figure IV-17 : superposition des rendements faradiques de déposition du titane dans LiCl-KCl-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> à différentes concentrations comprises entre $4,71 \times 10^{-4}$ et $1,12 \times 10^{-3}$ mol.cm <sup>-3</sup> en absence et en présence d'une plaque de titane à 550 °C et à différentes densités de courant. ....   | 110 |
| Figure IV-18 : évolution de la densité de courant limite de diffusion obtenue par points de polarisation et par chronopotentiométrie inverse en fonction de la concentration en titane dans le système LiCl-KCl-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ( $8,1 \times 10^{-5}$ à $1,5 \times 10^{-3}$ mol.cm <sup>-3</sup> ; 0,18 à 3 mass%), à 550 °C. .... | 111 |
| Figure IV-19 : voltammogrammes cycliques à 0,1 V.s <sup>-1</sup> du solvant (pointillés) et du système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ( $2,11 \times 10^{-4}$ mol.cm <sup>-3</sup> - 0,34 mass%, F/Ti = 87,2) (trait plein) à 550 °C.....  | 113 |
| Figure IV-20 : courbes $J_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(v^{1/2})$ réalisées à partir de voltammogrammes cycliques du système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ( $2,11 \times 10^{-4}$ mol.cm <sup>-3</sup> - 0,34 mass%, F/Ti = 87,2) tracés à différentes vitesses de balayage à 550 °C.....  | 114 |
| Figure IV-21 : évolution de la densité de courant des pics I <sub>A</sub> et I <sub>C</sub> en fonction de la concentration dans le système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> à 550 °C, E <sub>w</sub> : W, E <sub>aux</sub> : Mo et E <sub>ref</sub> : Mo. ....  | 115 |
| Figure IV-22 : voltammogrammes à vague carrée bruts et fittés à 25 Hz du système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ( $2,11 \times 10^{-4}$ mol.cm <sup>-3</sup> – 0,34 mass%, F/Ti = 87,2) à 550 °C. E <sub>w</sub> : W, E <sub>aux</sub> : Mo et E <sub>ref</sub> : Mo.....  | 116 |
| Figure IV-23 : courbes $J_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(v^{1/2})$ réalisées à partir de voltammogrammes à vague carrée pour I <sub>A</sub> et I <sub>C</sub> du système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ( $2,11 \times 10^{-4}$ mol.cm <sup>-3</sup> – 0,34 mass%, F/Ti = 87,2) à 550 °C.....   | 116 |
| Figure IV-24 : superposition des deux voltammogrammes à vague carrée avec et sans présence d'une plaque de titane et à 25 Hz du système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ( $2,11 \times 10^{-4}$ mol.cm <sup>-3</sup> – 0,34 mass%, F/Ti = 87,2) à 550 °C.....   | 118 |
| Figure IV-25 : courbes $\ln D = f(1T)$ pour la gamme de température 550 – 650 °C du système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ( $2,11 \times 10^{-4}$ mol.cm <sup>-3</sup> – 0,34 mass%, F/Ti = 87,2).....  | 119 |
| Figure IV-26 : en noir, voltammogramme cyclique du système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ( $2,11 \times 10^{-4}$ mol.cm <sup>-3</sup> ; 0,34 mass%, F/Ti = 87,2) et en rouge, points de polarisation obtenus dans le même système à 550 °C. ....  | 121 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure IV-27: chronopotentiogrammes inverses du système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (0,0316 mol.kg <sup>-1</sup> ; 0,15 mass%, F/Ti = 194,45) à 550 °C, E <sub>w</sub> : W, E <sub>aux</sub> : Mo et E <sub>ref</sub> : Mo, t <sub>red</sub> = 5s. ....  | 122 |
| Figure IV-28 : évolution des rendements en fonction de la densité de courant de réduction dans le système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> à deux concentrations différentes 6,86×10 <sup>-5</sup> et 2,11×10 <sup>-4</sup> mol.cm <sup>-3</sup> avec et sans plaque de titane, à 550 °C. ....  | 124 |
| Figure IV-29 : évolution de la densité de courant limite de diffusion obtenue par points de polarisation et par la méthode de chronopotentiométrie inverse en fonction de la concentration en titane dans le système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (6,86×10 <sup>-5</sup> à 2,93×10 <sup>-3</sup> mol.cm <sup>-3</sup> ; 0,15 à 4 mass%), à 550 °C. ....                     | 125 |
| Figure IV-30 : photographie d'une coupe transversale du sel solidifié LiCl-KCl-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> après les études de chimie analytique. ....  | 126 |
| Figure IV-31 : diagrammes de diffraction des rayons X des zones A et B du sel LiCl-KCl-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> solidifié après 18 jours de manipulation électro-analytique. ....  | 127 |
| Figure IV-32 : photographie d'une coupe transversale du sel solidifié LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> après les études de chimie analytique. ....  | 128 |
| Figure IV-33 : diagrammes de diffraction des rayons X des zones A et B du sel LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> solidifié après 50 jours de manipulation en électrochimie analytique et en électro-raffinage. ....   | 129 |
| Figure IV-34 : voltammogrammes cycliques du solvant LiCl-LiF (noir) et du système LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (1,2×10 <sup>-3</sup> mol.cm <sup>-3</sup> ) (bleu) et la courbe de polarisation anodique du TiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (rouge) à 580 °C. ....  | 130 |
| Figure IV-35 : évolution des gaz anodiques au cours de l'électro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane dans le système : LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (1,2×10 <sup>-3</sup> mol.cm <sup>-3</sup> ) à différentes densités de courant appliquées. ....   | 131 |
| Figure V-1 : gaz anodiques analysés par spectrométrie de masse pendant l'électrolyse de (a) TiC <sub>0,7</sub> O <sub>0,3</sub> , (b) TiC <sub>0,5</sub> O <sub>0,5</sub> , (c) TiC <sub>0,45</sub> O <sub>0,55</sub> , (d) TiC <sub>0,4</sub> O <sub>0,6</sub> , (e) TiC <sub>0,33</sub> O <sub>0,67</sub> et (f) TiC <sub>0,2</sub> O <sub>0,8</sub> [131]. ....                      | 139 |
| Figure V-2 : évolution des potentiels d'oxydation (E <sub>aux</sub> : dissolution anodique d'une plaque en titane), de réduction (E <sub>w</sub> : électrodéposition du titane à la cathode) et du ΔE au cours de l'électro-raffinage à 70 mA.cm <sup>-2</sup> pendant 2,5 h dans LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (1,23×10 <sup>-3</sup> mol.cm <sup>-3</sup> ) à 580 °C. .... | 141 |
| Figure V-3 : photos d'un dépôt de titane sur une cathode en molybdène obtenu à 580 °C dans LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (1,23×10 <sup>-3</sup> mol.cm <sup>-3</sup> ) a) sans nettoyage, b) après 2 cycles de nettoyage et c) après 5 cycles de nettoyage aux ultrasons. ....   | 142 |
| Figure V-4 : masses des dépôts de titane en fonction de la densité de courant appliquée et leurs rendements expérimentaux associés à 580 °C. ....   | 143 |
| Figure V-5 : diffractogrammes DRX des dépôts de titane réalisés à différentes densités de courant : -118, -165 et -200 mA.cm <sup>-2</sup> LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (1,23×10 <sup>-3</sup> mol.cm <sup>-3</sup> ) à 580 °C. ....  | 144 |
| Figure V-6 : micro-morphologies MEB des dépôts de titane métallique réalisés à des densités de courant de a) : -70 mA.cm <sup>-2</sup> , b) : -118 mA.cm <sup>-2</sup> et c) : -165 mA.cm <sup>-2</sup> et à une température de 580 °C dans LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (1,23×10 <sup>-3</sup> mol.cm <sup>-3</sup> ) ; la tension d'accélération utilisée de 15 kV. ....  | 145 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure V-7 : images MEB de a) : l'analyse élémentaire EDS représentant trois zones numérisées du dépôt de titane obtenu à $165 \text{ mA.cm}^{-2}$ et b) : sa cartographie associée ; la tension d'accélération utilisée est de 15 kV. ....  | 146 |
| Figure V-8 : cartographies chimiques EDS des dépôts de titane réalisés à a) : $-70 \text{ mA.cm}^{-2}$ et b) : $-118 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; la tension d'accélération utilisée est de 15 kV.....  | 147 |
| Figure V-9 : photographies d'un dépôt de titane sur une cathode en molybdène obtenu à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ dans $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) a) sans nettoyage, b) après 2 cycles de nettoyage et c) après 5 cycles de nettoyage aux ultrasons.....   | 149 |
| Figure V-10 : diagramme de phases de l'alliage binaire Mo-Ti [167].....  | 150 |
| Figure V-11 : masses des dépôts de titane en fonction de la densité de courant appliquée et leurs rendements expérimentaux associés à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....  | 150 |
| Figure V-12 : diffractogrammes des RX des dépôts de titane réalisés à différentes densités de courant : $-180$ et $-230 \text{ mA.cm}^{-2}$ $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....  | 151 |
| Figure V-13 : micro-morphologies MEB des dépôts de titane métallique réalisés à des densités de courant de a) : $-180 \text{ mA.cm}^{-2}$ et b) : $-230 \text{ mA.cm}^{-2}$ et à une température de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ dans $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) ; la tension d'accélération utilisée est de 10 kV. ....  | 152 |
| Figure V-14 : comparaison des résultats de la granulométrie des dépôts de titane dans $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) obtenus à différentes densités de courant à $580$ et $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....   | 153 |
| Figure V-15 : images MEB de a) : l'analyse élémentaire EDS représentant trois zones numérisées du dépôt de titane obtenu à $-180 \text{ mA.cm}^{-2}$ et b) : sa cartographie associée ; la tension d'accélération utilisée est de 15 kV. ....  | 154 |
| Figure V-16 : images MEB de a) : l'analyse élémentaire EDS représentant trois zones numérisées du dépôt de titane obtenu à $-230 \text{ mA.cm}^{-2}$ et b) : sa cartographie associée ; la tension d'accélération utilisée est de 15 kV. ....  | 154 |
| Figure V-17 : schéma de la cellule d'électro-raffinage et du circuit des gaz. ....   | 156 |
| Figure V-18 : évolution des potentiels d'oxydation ( $E_{\text{aux}}$ : dissolution anodique de l'oxycarbure de titane), de réduction ( $E_w$ : électrodéposition du titane à la cathode) et du $\Delta E$ au cours de l'électro-raffinage à $-130 \text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 1 h 20 min dans $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . .... | 158 |
| Figure V-19 : photographies d'un dépôt de titane sur une cathode en molybdène obtenu à partir de l'électro-dissolution d'une anode en oxycarbure de titane à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ dans $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) a) sans nettoyage, b) après nettoyage aux ultrasons. ....   | 160 |
| Figure V-20 : masses des dépôts de titane en fonction de la densité de courant appliquée et leurs rendements expérimentaux associés à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....  | 161 |
| Figure V-21 : diffractogrammes de RX des dépôts de titane élaborés à des densités de courant de $-100$ et $-130 \text{ mA.cm}^{-2}$ dans $\text{LiF-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....  | 162 |
| Figure V-22 : photographies de l'anode en oxycarbure de titane a) avant d'être utilisée et b) après 40 mass% de dissolution en milieu sel fondu $\text{LiF-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....   | 162 |

Figure V-23 : photographie des anodes en oxycarbure de titane, a) : avant et b) : après leur électro-raffinage, [77], [168].....163

Figure V-24 : micrographies MEB de l'anode en oxycarbure de titane a) avant et b) après son électro-dissolution en milieu sel fondu ; la tension d'accélération utilisée est de 10 kV. ....164

## Table des tableaux

|  |     |
|--|-----|
| Tableau I-1 : compositions chimiques et propriétés des quatre grades de titane pur [17]. ....  | 22  |
| Tableau I-2 : comparatif des prix de différents métaux [43]. .....   | 25  |
| Tableau II-1 : caractéristiques des solvants étudiés. ....   | 48  |
| Tableau III-1 : propriétés du monocarbure de titane à température ambiante [116],[117]. ....   | 61  |
| Tableau III-2 : conditions des traitements de carboréduction utilisés pour la synthèse de $TiC_{0,5}O_{0,5}$ . ....  | 71  |
| Tableau III-3 : paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld en fonction des températures de synthèse. ....  | 75  |
| Tableau III-4 : conditions de frittage de la poudre d'oxycarbure de titane en fonction des dimensions souhaitées de la pastille .....  | 78  |
| Tableau III-5 : densités relatives des pastilles de $TiC_xO_{1-x}$ frittées en fonction des températures de synthèse et de frittage. ....  | 79  |
| Tableau IV-1 : données bibliographiques sur les valeurs du coefficient de diffusion du titane dans divers systèmes de sels fondus. ....  | 103 |
| Tableau IV-2 : énergies d'activation des pics $I_A$ , $I_C$ et $II_C$ dans le système $LiCl-KCl-K_2TiF_6$ . ..   | 104 |
| Tableau IV-3 : rendements faradiques du système $LiCl-KCl-K_2TiF_6$ ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) en absence d'une plaque de titane obtenus par chronopotentiométrie inverse. ....           | 108 |
| Tableau IV-4 : rendements faradiques du système $LiCl-KCl-K_2TiF_6$ ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) en présence de l'agent réducteur ( $Ti^0$ ) obtenus par chronopotentiométrie inverse. .... | 109 |
| Tableau IV-5 : données bibliographiques sur les valeurs du coefficient de diffusion du titane dans les systèmes chlorofluorés. ....  | 120 |
| Tableau IV-6 : énergies d'activation des pics $I_A$ et $I_C$ dans le système $LiCl-LiF-K_2TiF_6$ . ....  | 120 |
| Tableau IV-7 : rendements faradiques du système $LiCl-LiF-K_2TiF_6$ ( $6,86 \times 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) en absence d'une plaque de titane obtenus par chronopotentiométrie inverse. ....           | 123 |
| Tableau IV-8 : résultats de l'indexation des diagrammes de DRX. ....   | 127 |
| Tableau V-1 : rendements faradiques du dépôt de titane par réduction de l'espèce $Ti^{2+}$ en fonction de la densité de courant correspondante [158]. ....   | 136 |
| Tableau V-2 : résultats analytiques du produit en titane obtenu après électrolyse [158]. ....  | 137 |
| Tableau V-3 : conditions opératoires des électrolyses de titane dans $LiCl-LiF-K_2TiF_6$ ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à $580 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....                                 | 140 |
| Tableau V-4 : quantification par EDS des éléments présents dans le dépôt de titane obtenus à $-165 \text{ mA.cm}^{-2}$ , composition donnée en pourcentage massique. ....                                    | 146 |
| Tableau V-5 : analyse élémentaire par EDS des dépôts de titane obtenus à $-70$ et $-118 \text{ mA.cm}^{-2}$ , composition donnée en pourcentage massique. ....   | 147 |
| Tableau V-6 : rendements faradiques obtenus par la méthode de la chronopotentiométrie inverse à différentes densités de courant à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....  | 148 |

|   |     |
|---|-----|
| Tableau V-7 : paramètres opératoires des électrolyses de titane dans $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$ ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à $700^\circ\text{C}$ .....  | 148 |
| Tableau V-8 : analyse élémentaire par EDS des dépôts de titane obtenus à $-180$ et $-230 \text{ mA.cm}^{-2}$ , composition donnée en pourcentage massique.....  | 154 |
| Tableau V-9 : paramètres électrochimiques d'électrodéposition de titane métallique par électro-dissolution d'une anode en oxycarbure de titane à $650^\circ\text{C}$ . ....   | 157 |
| Tableau V-10 : résultats du calcul théorique de la quantité de gaz émis à l'anode et ceux mesurés par l'analyseur en fonction de la densité de courant appliquée lors de l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane..... | 159 |
| Tableau V-11 : tableau représentant les teneurs en carbone et oxygène dans les dépôts de titane obtenus par électro-raffinage des deux anodes : plaque de titane et barreau en oxycarbure de titane. ....                   | 165 |



## Introduction

---

Le titane métallique est disponible dans la croûte terrestre principalement sous la forme de minéraux oxydés. Il fait partie des métaux "difficiles à extraire", principalement en raison de sa grande réactivité chimique. En effet, il réagit et/ou se combine facilement avec un grand nombre d'éléments métalliques/non métalliques dont l'oxygène pour former le dioxyde correspondant à savoir  $\text{TiO}_2$  et qui présente une grande stabilité thermodynamique. Le titane allié ou non, représente d'excellentes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la corrosion et une biocompatibilité exceptionnelle. Cependant, la production mondiale annuelle de titane est limitée du fait de la complexité des procédés utilisés tels que le procédé Kroll. Ce constat conduit à un coût élevé de production du titane et réduit par conséquent la demande.

Des voies de synthèse alternatives au procédé Kroll actuel, basées sur l'électrolyse en milieux sels fondus, sont en plein développement depuis le début de l'année 1950. La préparation des métaux réactifs tels que les métaux réfractaires (Ti, Hf, Ta...), les métaux alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Mg...), les métaux des terres rares (Nd, Dy, Pr...) ou bien encore d'autres métaux comme l'aluminium et le silicium, nécessite un large domaine d'électro-inactivité (ou fenêtre électrochimique) et seuls les sels fondus, chlorures et fluorures, présentent cet avantage [1]. L'utilisation d'un électrolyte de sel fondu dans un procédé électrochimique apportera également d'autres propriétés spécifiques, telles qu'un pouvoir de dissolution et de complexation élevé, une grande stabilité chimique, et un point de fusion élevé qui permettront une cinétique de réaction rapide. Les procédés pyrochimiques sont principalement utilisés pour l'extraction des métaux à partir de la réduction de leur oxyde. Une étape de production unique, plus simple et plus compacte serait souhaitable pour la conversion directe de  $\text{TiO}_2$  en titane afin d'obtenir une productivité élevée à faible coût énergétique.

La synthèse du titane métallique par l'électrolyse en milieu sels fondus a été réalisée pour la première fois dans le procédé FFC Cambridge. Les auteurs de ce procédé utilisent un oxyde semi-conducteur de  $\text{TiO}_2$  comme cathode qui, au fur et à mesure se consomme et se réduit dans un sel chlorure, en titane métallique [2]. L'oxygène résultant diffuse de la cathode vers l'anode pour former soit du dioxygène sur une électrode inerte soit du dioxyde de carbone dans le cas d'une anode en carbone. Ce procédé semble simple mais les évaluations [3], [4] qui en sont faites révèlent plusieurs difficultés qui sont listées ci-après :

- La présence de réactions parasites dues à la chimie des carbonates au contact d'une anode en graphite ;
- la dégradation des matériaux d'anode dits inertes permettant le dégagement d'oxygène impliquant une pollution possible du métal par les produits de dégradation ;

- le taux d'oxygène résiduel et de contamination en carbone non négligeables pour le titane produit ;
- la complexité des réactions électrochimiques qui ont lieu et qui conduisent à de faibles rendements faradiques.

Ces constats ont conduit par la suite au développement de deux méthodes de synthèse de titane par Marco Ginatta [5] : i) la première est basée sur l'électrolyse des espèces de titane présentes dans un sel chlorure fondu à une température inférieure à 900°C. A cette température, Ginatta a mis en évidence la complexité de la chimie du titane en milieu sel fondu, c'est-à-dire la présence de plusieurs degrés d'oxydation en solution,  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$  et  $Ti^0$ , qui conduisent à de faibles rendements faradiques ; ii) la seconde repose sur l'extraction électrolytique du titane à partir de son tétrachlorure à une température supérieure au point de fusion du titane (1643 °C). Cette voie de synthèse ne représentait pas de problème lié aux rendements de production mais a été abandonnée en raison d'une incapacité à contrôler les coûts de production.

Plus récemment, un procédé électrolytique, portant les noms Chinuka, MER et USTB, utilise un matériau d'anode de type oxycarbure de titane ( $TiC_xO_{1-x}$ ) obtenu par réduction carbothermique du dioxyde de titane et un électrolytique de sel fondu, LiCl-KCl ou NaCl-KCl. La dissolution anodique de la céramique produit des ions  $Ti^{3+}$  et/ou  $Ti^{2+}$  et les gaz générés à l'anode sont CO et CO<sub>2</sub> tandis qu'à la cathode les ions titane sont réduits en titane métallique. Ce procédé permet en théorie de s'affranchir des problèmes intrinsèques liés au procédé FFC puisqu'il s'apparente a priori à un procédé d'électro-raffinage plus simple dans son fonctionnement (pas d'introduction de soluté), moins exigeant pour les matériaux (pas de problème dans la gestion du matériau d'anode) et permettant potentiellement d'atteindre un faible taux d'oxygène dans le produit. Néanmoins, un certain nombre de questions restent à traiter pour une application industrielle de ce procédé :

- quelle est l'influence de la composition chimique du sel sur la stabilité des espèces de titane en solution et sur les rendements faradiques d'électrodéposition ?
- quelle est la stabilité de l'anode en oxycarbure de titane dans le sel fondu utilisé ?
- quelle est la nature des gaz oxydants générés à l'anode et quels sont les modes de gestion envisagés de ces dégagements gazeux en fonction des paramètres opératoires d'électrolyse utilisés ?
- Quelle est la contamination en C et en O dans le procédé due à la nature de l'anode (oxycarbure du métal) et comment doit-elle être évaluée ?

Depuis de nombreuses années, le Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) est impliqué dans le développement et l'optimisation de procédés

d'élaboration de métaux réactifs (actinides, terres rares, métaux réfractaires...) utilisant notamment les sels fondus comme solvants. Ce travail de thèse s'est donc intéressé à étudier en profondeur le procédé électrolytique Chinuka. Il vise à mieux comprendre le comportement électrochimique des ions titane dans deux milieux salins et à effectuer la mise au point des paramètres électrochimiques en température et densité de courant pour l'électrodéposition du titane métallique. Dans le même temps, ce travail portera sur la synthèse d'un matériau d'anode en oxycarbure de titane de stœchiométrie contrôlée de type  $TiC_{0,5}O_{0,5}$ , à étudier son électro-dissolution dans le milieu salin retenu et à caractériser les dépôts cathodiques de Ti.

Dans ce contexte, ce manuscrit de thèse s'articulera autour de cinq chapitres afin de répondre à l'objectif double de ce travail à savoir d'une part, la synthèse et la mise en forme d'une anode en oxycarbure de titane et, d'autre part, la mise au point d'un procédé électrolytique.

Dans le premier chapitre de ce document, en première partie, les propriétés caractéristiques du titane sont énoncées ainsi que ses champs d'utilisation dans les secteurs industriels. La seconde partie est consacrée à une synthèse bibliographique résumant les différents procédés d'extraction du titane métallique.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des protocoles de synthèse, à la description des dispositifs expérimentaux utilisés pour la synthèse d'une anode en oxycarbure de titane à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de Limoges et pour les études en milieu sels fondus au Laboratoire de développement des procédés de Recyclage et Valorisation pour les systèmes Energétiques décarbonés (LRVE) au CEA Marcoule. Sont ensuite explicités, les solvants et solutés utilisés dans ce travail, les différentes techniques électrochimiques employées pour réaliser les études de comportement de l'espèce étudiée et les électrolyses. Ce chapitre présente également, les différentes techniques de caractérisation utilisées pour vérifier la composition de l'anode souhaitée ainsi que celles employées pour suivre l'évolution des gaz anodiques et pour évaluer la qualité des dépôts cathodiques de titane.

Le troisième chapitre débutera par une revue bibliographique sur l'oxycarbure de titane, ses propriétés physico-chimiques et structurales et ses différentes voies de synthèse et de mise en forme par frittage. Les résultats expérimentaux obtenus constituant la synthèse de la poudre de l'oxycarbure de titane par traitement de carboréduction et sa consolidation par traitement SPS sont également présentés dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la partie électrochimique. Une synthèse bibliographique des études menées dans le cadre du procédé Chinuka est exposée et discutée dans ce chapitre. Ensuite, les mécanismes de réduction des ions Ti sont étudiés par des techniques électro-analytiques et la stabilité des différents degrés d'oxydation du titane dans les deux sels chlorofluorés étudiés ; ayant différents rapport F/Ti. L'optimisation des

paramètres opératoires d'électrolyse, en concentration du soluté, en température et en densité de courant a également été étudiée. La suite des travaux porte sur l'étude du domaine de dissolution de l'anode en  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  et l'évaluation des gaz émis lors de son électro-raffinage par spectrométrie de masse.

Le cinquième et dernier chapitre concerne l'élaboration du titane métallique par électro-raffinage. Tout d'abord, est présentée une revue bibliographique de l'électro-raffinage de l'anode en oxycarbure de titane du procédé Chinuka. Viennent ensuite, l'ajustement des paramètres électrochimiques par électro-dissolution d'une anode en titane, la vérification des rendements faradiques obtenus durant les études électro-analytiques, la caractérisation du titane déposé à la cathode et enfin, l'électro-raffinage de l'anode en  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  et l'évaluation de la pureté des dépôts de titane.

# Chapitre I. Synthèse bibliographique

---

Le titane est présent dans l'écorce terrestre à une moyenne de 0,565 mass% sous forme de rutile ( $\text{TiO}_2$ ) et d'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) [6]. Ce métal présente une excellente résistance à la corrosion jusqu'à 500 °C en raison de sa passivation par le rutile ( $\text{TiO}_2$ ) [7], et possède de bonnes propriétés mécaniques à basse température [6]. Sa faible densité en fait un matériau de choix par rapport aux superalliages base nickel et aux aciers. L'ensemble de ces propriétés explique son large domaine d'application. Il est employé dans l'industrie aéronautique (cadres d'avions, moteurs, etc.) en raison de sa grande tolérance aux différentes conditions de travail (température, fluage, rapport résistance-poids, etc.) [8],[9]. Dans le secteur aéronautique, il entre dans la fabrication de composants tels que les mâts de fixation des réacteurs, les trains d'atterrissage et les turboréacteurs [10]. Dans l'industrie biomédicale, le titane allié ( $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ ) est utilisé pour les dispositifs médicaux qui sont implantés dans le corps pour un soutien structurel comme l'articulation de la hanche ou du genou [11]. Ses utilisations peuvent être considérablement élargies si le coût du titane est réduit. La réduction des coûts de production a été l'objectif de nombreux travaux de recherche au cours des dernières décennies. Le procédé Kroll est la méthode commerciale actuellement disponible pour produire du titane à grande échelle [12]. La nécessité d'un processus moins coûteux et plus rapide a encouragé la recherche de diverses méthodes alternatives. L'idée est de développer des procédures alternatives réduisant le nombre d'étapes du procédé Kroll, soit en combinant certaines d'entre elles en une seule étape, soit en les remplaçant complètement. Les principaux objectifs sont d'obtenir un produit de haute pureté, notamment avec une faible teneur en carbone et en oxygène, afin d'atteindre une forme commercialisable du produit final et de réaliser un processus continu.

## I.1. Le titane

Le titane, de symbole Ti, est le vingt-deuxième élément de la classification périodique. Il est également le neuvième élément le plus abondant sur terre [13]. Cet élément se trouve dans de nombreux minerais mais ses principales sources sont le rutile et l'anatase ( $\text{TiO}_2$ ). Il fut découvert en 1791 par le minéralogiste et pasteur britannique William Gregor [10]. La structure cristalline du titane est hexagonale compacte (hc), appelée  $\alpha$ , à une température en dessous de 882 °C. Au-dessus de cette température, il est le siège d'une transformation allotropique, la structure devient cubique centrée (cc), appelée phase  $\beta$  [14].

Ce matériau non magnétisable est connu par sa légèreté : sa masse volumique ( $\rho = 4,51 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est environ 60% de celle de l'acier et sa tenue à l'érosion, au feu et à la corrosion dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer ou l'organisme humain. Il présente de bonnes

caractéristiques mécaniques jusqu'à une température d'environ 600 °C et qui restent excellentes jusqu'aux températures cryogéniques [14]. Le titane offre le meilleur compromis en termes de combinaison de propriétés, son coefficient de dilatation qui est légèrement inférieur à celui de l'acier et est moitié moins que celui de l'alumine [15] tandis que son module de Young ou d'élasticité longitudinal se situe entre 100 GPa et 110 GPa [10] (deux fois plus faible que l'acier : 220 GPa [16]).

Il existe quatre degrés de pureté du titane commercial, appelés grades 1 à 4 selon la norme ASTM (American Standards of Technical Material) [17], ou T35, T40, T50, T60 selon la norme française [18]. Le titane commercial contient une faible concentration d'impuretés (alliages interstitiels et fer) qui restent dans le métal après le raffinage.

Ces impuretés, notamment l'oxygène, ont pour effet bénéfique d'améliorer les propriétés mécaniques (résistance, dureté...) car elles dépendent fortement de la fraction massique d'oxygène présente dans l'alliage (l'oxygène possède un fort pouvoir durcissant) [19]. Cependant, il n'est pas avantageux de renforcer le titane en utilisant des éléments d'impureté, car cela peut entraîner une perte de ductilité, de stabilité thermique et de résistance au fluage [17]. Les compositions des quatre types de titane « commercialement pur » et leurs propriétés sont reportées dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : compositions chimiques et propriétés des quatre grades de titane pur [17].

| Type    | Concentrations maximales admises<br>(pourcentage massique) |       |      |      |      | Module de<br>Young (GPa) | Limite<br>d'élasticité<br>(Re <sub>0,2</sub> ) (MPa) | Résistance<br>à la traction<br>(MPa) |
|---------|--|-------|------|------|------|--------------------------|--|--------------------------------------|
|         | C  | H     | O    | Fe   | N    |                          |  |                                      |
| Grade 1 | 0,10   | 0,015 | 0,18 | 0,20 | 0,03 | 103                      | 170  | 240                                  |
| Grade 2 | 0,10   | 0,015 | 0,25 | 0,30 | 0,03 | 103                      | 280  | 340                                  |
| Grade 3 | 0,10   | 0,015 | 0,35 | 0,30 | 0,05 | 103                      | 380  | 450                                  |
| Grade 4 | 0,10   | 0,015 | 0,40 | 0,50 | 0,05 | 103                      | 480  | 550                                  |

## I.2. Principaux secteurs d'utilisation du titane

Le titane présente de nombreuses propriétés intéressantes pour les applications structurales à haute température, dans les industries aérospatiale et automobile [20]. Les préoccupations communes de ces industries sont la diminution de la masse et l'augmentation de la puissance [20]. La diminution de la masse peut être obtenue par l'utilisation des matériaux plus légers au sein des structures [21] alors que l'augmentation de la puissance des moteurs peut être réalisée en augmentant les températures de fonctionnement et en diminuant la masse des pièces mobiles [20] [22]. Le titane pur ou sous forme d'alliage sont les candidats potentiels pour de telles applications puisqu'ils n'ont certes pas une température maximale d'emploi exceptionnelle mais présentent l'avantage d'être légers.

Dans le domaine de l'aéronautique, le titane constitue 9 % de la masse des avions modernes [23]. Il se trouve dans les ailes, les trains d'atterrissage des avions ou encore dans les éléments de moteurs tels que le compresseur, la chambre de combustion et les turbines (figure I-1) [24].

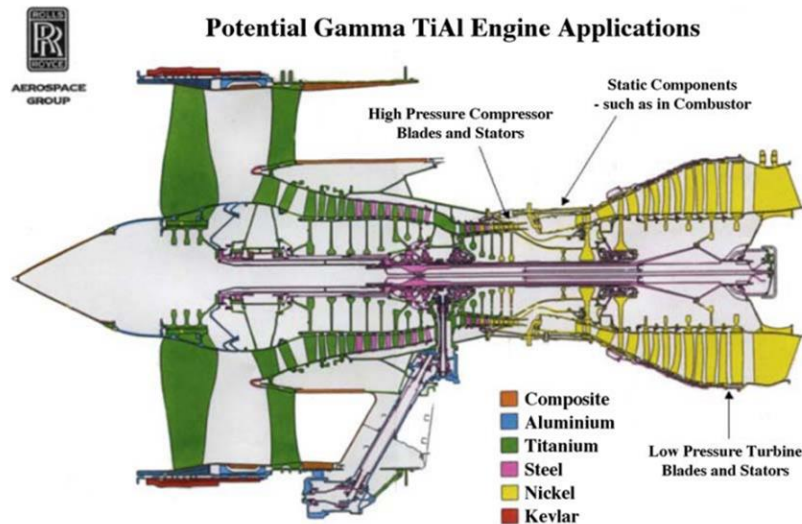


Figure I-1 : section longitudinale d'un réacteur aéronautique de Rolls Royce plc U.K [24].

Dans le domaine de l'aérospatiale, le titane est utilisé pour les conduites hydrauliques haute pression, remplaçant les tuyaux en acier inoxydable [25]. Il sert aussi comme réservoir des gaz de propulsion pour les satellites [26] grâce à ses bonnes propriétés cryogéniques et à sa résistance à la corrosion des gaz propulseurs. De plus, comme il est faiblement magnétique (perméabilité magnétique de  $1,00004$  à  $-268,95$  °C [27]), il est embarqué sur les stations spatiales sous forme d'outil du fait qu'il peut évoluer en apesanteur près des appareillages électriques sans risques de créer un arc [28], [29].

Dans l'automobile, le titane est employé pour faire des soupapes [30]. En particulier, des tests ont montré que l'utilisation de soupapes en titane permet d'augmenter la puissance des moteurs de 8% par rapport à celles en acier inoxydable [31]. De plus, le titane peut entraîner dans la fabrication des aubes de turbocompresseur afin d'augmenter l'accélération et réduire la quantité de substances néfastes dans les gaz d'échappement des voitures [32], et des aubes de turbines [33].

Pour le domaine nucléaire, le titane est en compétition avec l'inox et le cupro-nickel [34] pour la fabrication des tubes de condenseurs et des échangeurs de chaleur auxiliaires des centrales nucléaires. Un pourcentage élevé d'unités nucléaires existantes/en service, dont les licences d'exploitation ont été prolongées de 20 ans, ont reconnu les avantages du titane

et remplacé leur condenseur par des unités modulaires redessinées incorporant du titane grade 2.

La conception et l'ingénierie des matériaux intègrent ce matériau éprouvé dans les unités nucléaires de la génération II, avec l'espoir que le matériau du tube du condenseur en titane durera pendant toute la durée de vie opérationnelle de l'unité. Actuellement, il existe plusieurs unités à combustible fossile en fonctionnement où des condenseurs à tube de titane approchent ou ont franchi la barrière des 40 ans de vie sans problème. En effet, les matériaux concurrents ne peuvent revendiquer une immunité contre la corrosion dans ces environnements hostiles offerts par le titane grade 2 [35].

### I.3. Procédés de fabrication du titane métallique

#### I.3.1. Procédé Hunter

Le procédé Hunter a été le premier processus industriel de production de titane. Il a été inventé en 1910 par Matthew A. Hunter [36]. Dans ce processus, le minerai d'oxyde de titane est d'abord carbochloré pour former du tétrachlorure de titane, puis le  $TiCl_{4(g)}$  est réduit en Ti par du sodium (Na), selon les réactions suivantes :



La production commerciale d'éponge de Ti utilisant le procédé Hunter s'est progressivement arrêtée au fil des années car il a été remplacé par une méthode économiquement compétitive qui utilise du magnésium recyclable (Mg) à la place du sodium, appelée procédé Kroll [37]. Les raisons principales de ce choix sont explicitées ci-après [37] :

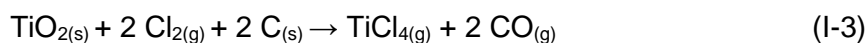
- la production d'une mole de Ti par réduction de  $TiCl_4$ , nécessite 4 moles de Na contre seulement 2 moles de Mg ;
- la fabrication du sodium par électrolyse est plus coûteuse que celle du magnésium.

#### I.3.2. Procédé Kroll

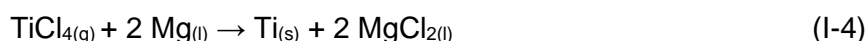
Le titane métallique primaire (éponge de titane) est produit industriellement par un procédé inventé par le Dr. Kroll dans les années 1940 [38]. Le procédé Kroll comporte deux étapes [39] [40] (figure I-2 [41]) :

1. la conversion de l'oxyde de titane en tétrachlorure de titane par l'action du chlore gazeux à température élevée (~800 °C), selon la réaction :





2. la réduction du tétrachlorure de titane par le magnésium métal sous vide ou sous gaz inerte (argon) à une température comprise entre 800 et 850 °C, selon la réaction :



Les produits de réduction contenant du sous-produit  $\text{MgCl}_2$ , du Mg métal résiduel et des petites quantités de  $\text{TiCl}_3$  et  $\text{TiCl}_2$ , sont raffinés par distillation fractionnée sous vide (0,1-1Pa) à température élevée de 1000 °C pendant des jours pour assurer l'élimination de ces impuretés du produit final. Le titane obtenu est sous forme d'un solide poreux, d'où son nom d'«éponge de titane». Cette distillation nécessite un fort apport en énergie avec une faible efficacité thermique et elle requiert une longue période de refroidissement. A ce jour, les plus grandes installations peuvent produire dix tonnes de Ti métal par chambre de réaction. Cependant, le cycle entier dure environ dix jours malgré plus d'un demi-siècle d'optimisation [42].

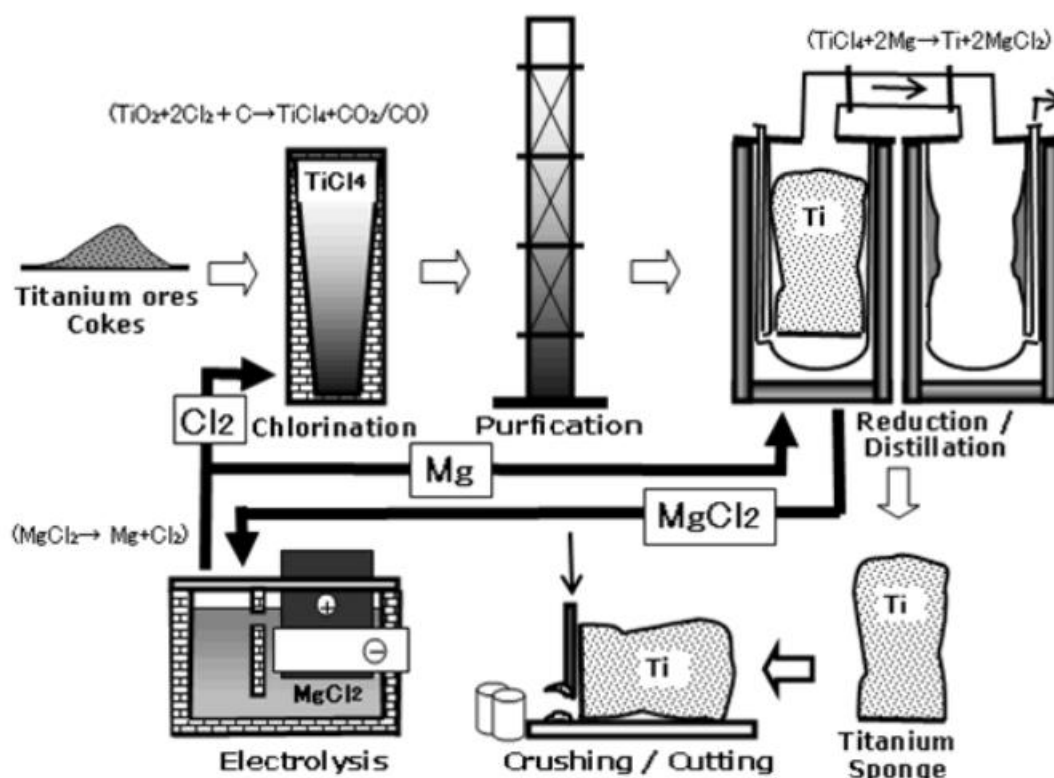


Figure I-2 : illustration schématique des principales étapes du procédé Kroll [41].

Ce procédé en batch au cout élevé (tableau I-2) nécessite pour un fonctionnement optimal un atelier de production du magnésium métal par électrolyse de  $\text{MgCl}_2$  (issus de la réaction de réduction du  $\text{TiCl}_4$ ) [43].

Tableau I-2 : comparatif des prix de différents métaux [43].

| Métal | \$/tonne |
|-------|----------|
|-------|----------|

|            |               |
|------------|---------------|
| Acier      | 400           |
| Aluminium  | 1500          |
| Acier Inox | 2000          |
| Titane     | 18000 à 25000 |

### I.3.3. Procédé Ginatta

Ce procédé est développé dans les années 1980 par la société GTT (Ginatta Torno Titanium). Ginatta a étudié la synthèse du titane métallique par deux méthodes différentes.

a) La première utilise un électrolyte à base de chlorure à température moyenne. Les cellules d'extraction électrolytique fonctionnaient à des températures inférieures à 900 °C dans un électrolyte chloré à base de NaCl [44]. Une illustration schématique du processus d'électrolyse du  $TiCl_4$  en milieu sel fondu est présentée dans la figure I-3 [45].

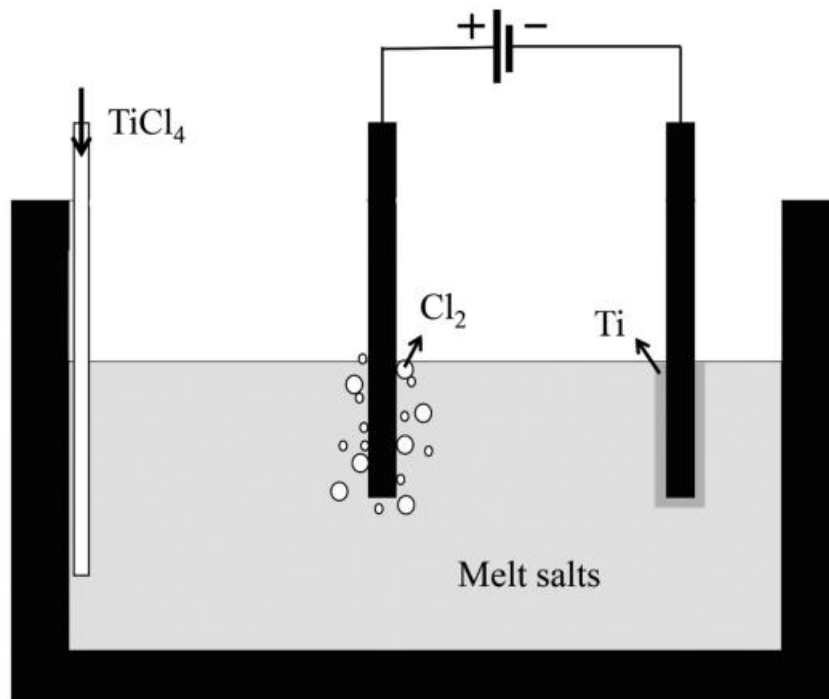
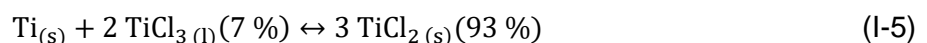


Figure I-3 : schéma du processus d'électrolyse du  $TiCl_4$  [45].

Le soluté  $TiCl_4$  est injecté dans le sel fondu et est réduit par du titane métallique en  $TiCl_3$  puis en  $TiCl_2$  jusqu'à ce que l'équilibre suivant soit atteint [46] :



L'anode est constituée d'une tige en graphite et la cathode d'un tube en molybdène. Lorsqu'un courant approprié est appliqué, les ions de titane présents dans le bain sont électrodéposés à la cathode et les anions de chlorure sont oxydés et libérés en  $Cl_2$  à l'anode.

Ce procédé a mis en évidence la complexité du système à base de chlorures à des températures inférieures ou égales à 900 °C. Le problème principal de l'électrolyte du titane est sa multivalence, c'est-à-dire la présence simultanée d'ions divalents et trivalents dans l'électrolyte [47]. Le diagramme de stabilité de la figure I-4 [46] résume les données de base de l'électrochimie du titane. La partie gauche du schéma montre qu'en dessous de la température de 900 °C, la chimie du titane est complexe. Cependant, les problèmes d'ingénierie des installations et des matériaux à ces températures sont plus simples. Sur le côté droit du diagramme, au-dessus de 900 °C, la chimie du titane est plus simple, mais la mise en œuvre expérimentale est plus difficile [47].

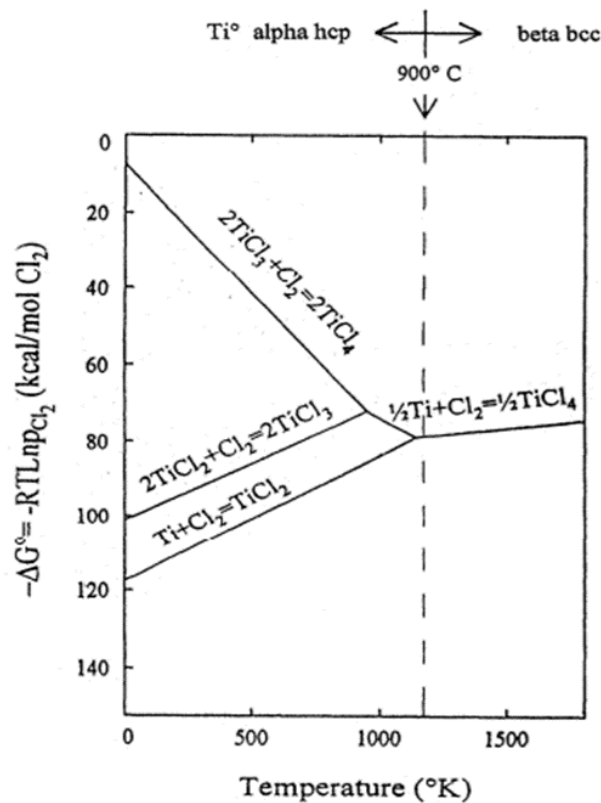


Figure I-4 : les énergies libres standard de formation des chlorures de titane en fonction de la température [46].

Selon Ginatta, les conditions d'électrolyse sont optimales lorsque le pourcentage de titane divalent dans l'électrolyte est élevé et de titane trivalent est faible [48]. Dans le cas contraire, des réactions de médiامتation se produisent, entraînant une diminution des rendements faradiques du procédé. Pour éviter cela, il est nécessaire d'empêcher la migration des ions divalents de titane par diffusion au voisinage des anodes, où le chlore est libéré, afin d'empêcher l'oxydation de  $Ti^{2+}$  en  $Ti^{3+}$ . Cette condition nécessite qu'une séparation entre l'anolyte et le catholyte soit insérée dans la cellule tout en permettant le transfert des ions chlores [47].

La croissance volumineuse du dépôt de titane (figure I-5) à une température inférieure à 900 °C, nécessite son retrait fréquent de l'électrolyte à l'aide d'un dispositif du type décrit dans la référence [49]. Le dépôt décapé entraîne la présence de l'électrolyte dans les cristaux de titane, ce qui nécessite une opération ultérieure pour éliminer le sel résiduel piégé. Cette opération réduit inévitablement la pureté du titane produit, qui est au contraire très pur au moment de sa réduction électrolytique sur les cathodes [47].

Le travail que la société GTT a effectué avec la société RMI (Reactive Metals Inc) Titanium Company, a permis de résoudre de nombreux problèmes d'ingénierie d'usine concernant les matériaux de construction des cellules et les équipements auxiliaires. Cependant, la production de titane dendritique solide nécessite des contrôles de processus délicats, des procédures d'exploitation précises et un coût d'investissement élevé par tonne de capacité de production [47].

Le coût de production global était trop élevé par rapport aux seuils de prix donnés par les consommateurs de titane [47].

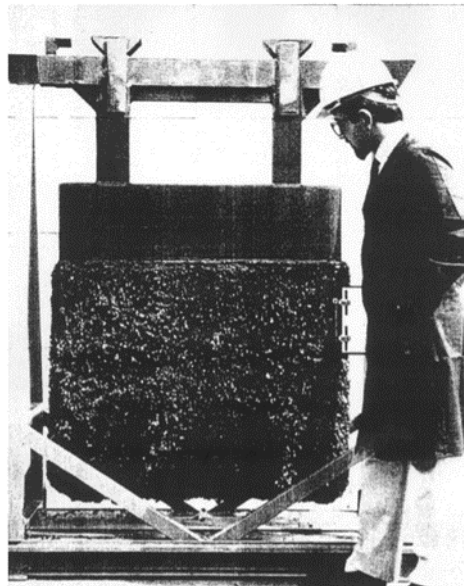


Figure I-5 : dépôt électrolytique du titane déposé sur une cathode [48].

L'utilisation d'un sel fluoré n'a pas suscité un intérêt suffisant, pour les raisons suivantes [47] :

- le système chlorure a été perçu comme étant plus facile à mettre en œuvre, avec une température de fonctionnement plus basse, moins de problèmes de matériaux, et plus de données et de documentations disponibles [47] ;

Les programmes de développement des chlorures ont donné lieu à de meilleurs résultats en termes de faisabilité que les fluorures, ce qui a permis d'obtenir un financement plus important.

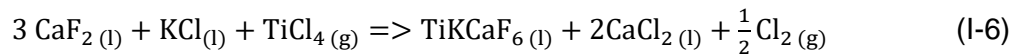
- les travaux sur les prototypes de fluorure ont obtenu comparativement moins de financement, les investisseurs craignant qu'un système à température élevée de 900 °C pose davantage des problèmes.

**b)** La deuxième option proposée par Ginatta est l'extraction électrolytique du titane liquide à haute température, entre 1650 °C et 1800 °C, au-dessus de la température de fusion du Ti (1643 °C), à partir de son tétrachlorure (TiCl<sub>4</sub>) dans un sel fondu.

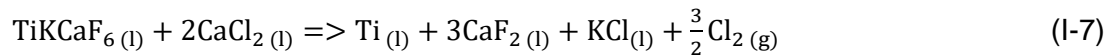
Ce procédé utilise une anode en carbone, un électrolyte halogéné (CaF<sub>2</sub>-KCl) pour dissoudre TiCl<sub>4</sub> et emploie une « interphase cathodique multicouche », pour jouer un rôle dans le transfert de charge lors de la réduction des ions titane [48], obtenir un contact propre, et facile à séparer avec l'électrolyte et la cathode en titane [6], comme montre la figure I-6 [50].

L'interphase multicouche était composée d'ions K, Ca, Ti, Cl et F. Les espèces de titane (venant du TiCl<sub>4</sub> dissout dans l'électrolyte) réagissent avec ces ions pour former différents complexes dans les différentes couches. La présence combinée d'un métal alcalin monovalent (K) et un alcalino-terreux divalent (Ca) permettent de stabiliser le complexe trivalent, qui dans l'interphase cathodique, se réarrange en Ti<sub>2</sub>F<sub>6</sub> puis devient le cation Ti<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>, transportant le titane vers la cathode [48], les réactions mises en jeu sont [45] :

Réaction de dissolution :



Réaction d'électrolyse :



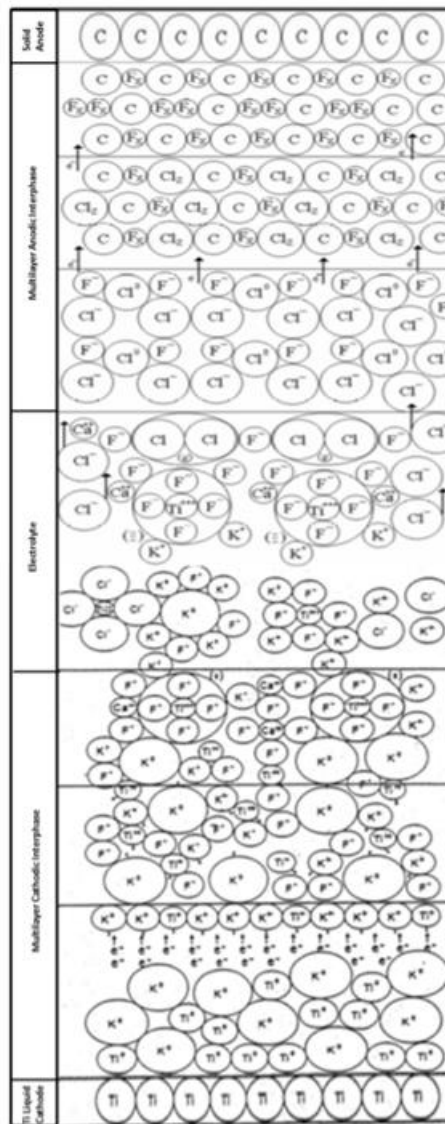


Figure I-6 : schéma de l'interphase cathodique/anodique multicouche montrant comment le  $TiCl_4$  réagit dans chaque couche pour se réduire progressivement en Ti liquide au fond de la cathode [50].

Pour Ginatta, produire du titane sous forme liquide élimine de nombreux problèmes associés aux techniques d'extraction à plus basse température ( $\leq 900\text{ }^\circ\text{C}$ ) comme la diffusion à l'état solide [51] et entraîne une réduction de son coût, comme pour la plupart des autres métaux tel que l'aluminium [52].

Une représentation du gradient thermique de la cellule électrolytique est illustrée dans la figure I-7a.[48]. Une fois la réaction achevée, le titane liquide peut être soit soutiré, soit solidifié et retiré de la cellule avec l'électrolyte (figure I-7.b) [6], ce qui rend inutile les étapes de séparation du produit telles que la distillation sous vide ou la lixiviation.

Cependant, ce procédé présente également des inconvénients, à savoir [51] :

- une installation de chloration devrait fonctionner dans le même voisinage que l'unité électrolytique, car le transport de  $TiCl_4$  ne serait pas une tâche facile ;

- l'interphase multicouche n'est pas simple à reproduire et entretenir et le maintien des profils de température souhaités est également un défi ;
- une température de fonctionnement de 1700 °C entraîne une consommation d'énergie importante ;
- le gaz libéré à l'anode ( $\text{Cl}_2$ ) doit être capturé et transporté en toute sécurité.

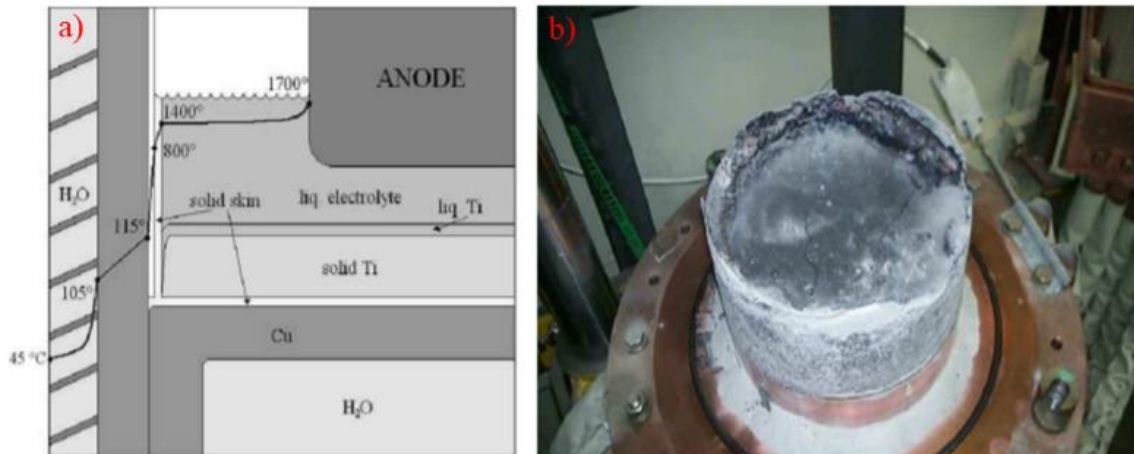


Figure I-7 : a) régime thermique [48] et b) photographie de l'électrolyte et la cathode du titane solidifiés [6].

### I.3.4. Procédé FFC Cambridge

Le processus FFC-Cambridge, développé par Chen, Fray et Farthing dans les années 1996 et 1997 [53] est un des processus électrolytiques les plus connus.

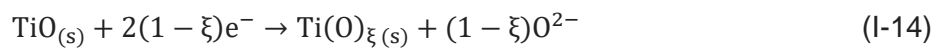
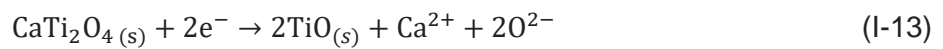
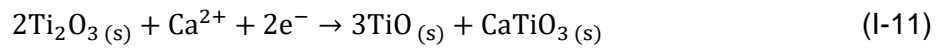
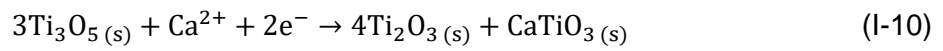
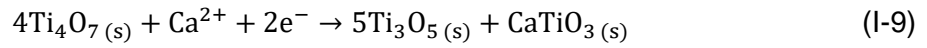
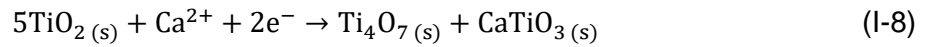
Ce procédé repose sur l'utilisation d'une cathode en oxyde de titane configurée comme pastille poreuse [54] dans la cellule d'électrolyse. L'anode est constituée soit d'un matériau inerte, comme le platine, ou consommable comme le graphite. Le sel fondu utilisé est  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  (1% massique). La présence des ions  $\text{O}^{2-}$  est importante dans l'électrolyte fondu pour aider le transport des ions  $\text{O}^{2-}$  électro-générés de la cathode à l'anode [55]. La température de fonctionnement de la cellule est comprise entre 850 et 950 °C.

Une illustration schématique du procédé FFC Cambridge basé sur la réduction électrochimique de l'oxyde de titane dans le sel fondu  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  est présentée à la figure I-8 [55].

Lorsqu'un courant électrique approprié est appliqué aux électrodes et qu'un temps suffisant est accordé pour que la réaction électrochimique soit complète, l'oxygène présent dans l'oxyde de titane s'ionise et se dissout dans le sel fondu, réduisant le dioxyde de titane en titane métallique à travers plusieurs phases intermédiaires (allant de l'équation I-8 jusqu'à I-14). A l'anode, les ions  $\text{O}^{2-}$  s'oxydent en dioxygène gazeux sur une électrode inerte (I-15) ou en  $\text{CO}_{(g)}$

ou  $\text{CO}_{2(g)}$  avec une anode consommable en graphite ou en carbone vitreux (I-16). Les réactions mises en jeu sont [56] :

A la cathode :



A l'anode

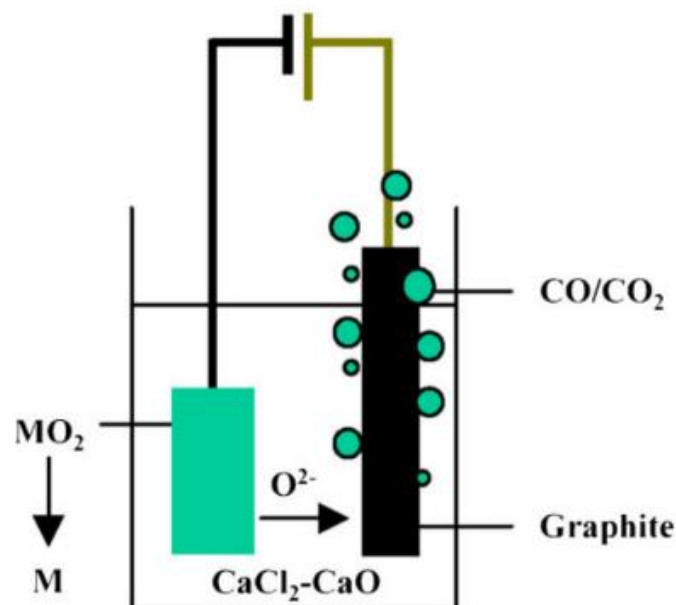
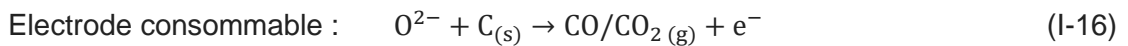
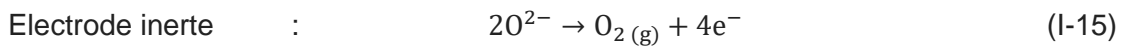


Figure I-8 : schéma de la cellule électrolytique utilisée dans le procédé FFC-Cambridge [55].

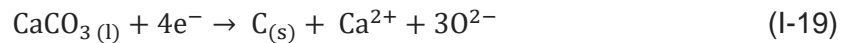
Ce procédé contourne la difficulté des multiples degrés d'oxydation du titane en solution puisque le titane est présent dans le procédé sous forme de pastilles poreuses de  $\text{TiO}_2$ .



Le graphite possède de nombreuses qualités comme une bonne conductivité électrique, une disponibilité aisée et, par conséquent, un coût d'approvisionnement modéré, etc. Cependant, il est réactif aux ions  $O^{2-}$  et constitue donc une anode consommable dans la cellule électrochimique [55]. La réaction anodique entre le graphite et les ions oxyde libérés à la cathode conduit à la formation de produits gazeux tels que CO et  $CO_2$ . Le dioxyde de carbone formé réagit avec l'ion oxyde du bain pour former des carbonates  $CaCO_3$  [57], selon les réactions suivantes :



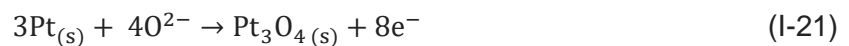
Les carbonates formés peuvent donc se réduire à la cathode pour former des carbures métalliques, selon les réactions I-19 et I-20 [54], et donc contaminer le dépôt final [58].



Avec M un métal.

Il n'est donc pas possible de produire du titane métallique de bonne qualité dans ces conditions. En outre, cette réaction peut entraîner une perte de rendement faradique importante de l'ordre de 25 % [54].

L'électrode inerte utilisée comme substitut du graphite, généralement du platine, se dégrade après l'électrolyse. Sakamura *et al.* [59] ont analysé par DRX l'anode en platine après une électrolyse dans un bain  $CaCl_2$  en présence d'ions oxyde et ont montré la présence de  $Pt_3O_4$ , suivant la réaction :



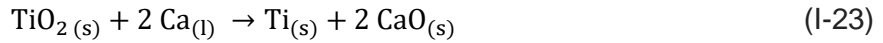
Au lieu de la réaction d'oxydation attendue des ions  $O^{2-}$  sur une électrode inerte :



Il apparaît durant les expériences d'électrolyse à haute température que les anodes en platine ne sont pas inertes dans le  $CaCl_2$  en présence d'ions oxydes. Ce processus produit un titane contaminé par l'oxygène [60].

### I.3.5. Procédé OS (Ono-Suzuki)

Le procédé OS est développé par K. Ono et R. Suzuki de l'université de Kyoto [61] en 2002 [42]. Dans ce processus, le titane est produit par une réaction calciothermique avec de la poudre de dioxyde de titane dans  $CaCl_2$ -CaO (0,5 - 3 mass%) à 927 °C. Le schéma du procédé OS est présenté dans la figure I-9 [62]. K. Ono et R.O. Suzuki [63] ont proposé d'électrolyser CaO dans le milieu de sel fondu  $CaCl_2$  pour produire du calcium métallique. Ce dernier réagit ensuite avec l'oxyde de titane pour former du titane métal. La réaction impliquée à la cathode est la suivante :



Les dépôts de titane métallique s'agglomèrent, forment une éponge granulaire et coulent au fond de la cellule [62]. Le sous-produit CaO sera utilisé pour une électrolyse ultérieure [63].

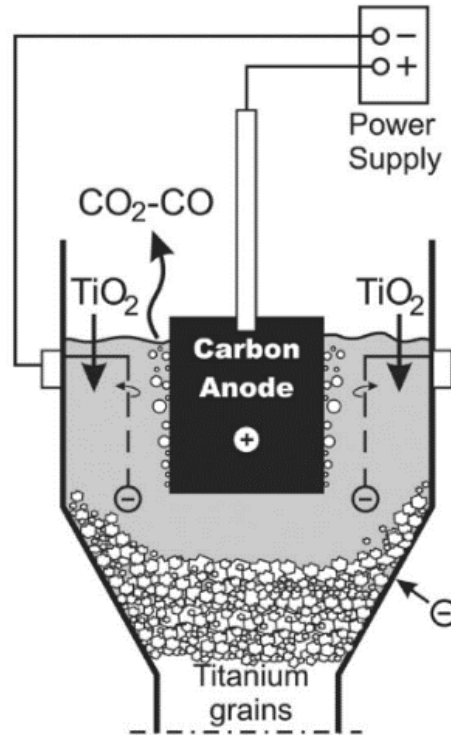


Figure I-9 : schéma de la cellule électrolytique utilisée dans le procédé OS [62].

Dans un autre article, Ryosuke *et al.* [64] ont proposé l'électro-réduction de TiO<sub>2</sub> dans le sel fondu CaCl<sub>2</sub>-CaO (0,5 mol %) à 900 °C sous atmosphère d'argon. Un creuset en graphite a été utilisé en guise d'anode. Le produit de la cathode a été analysé par DRX. Le résultat de cette analyse a montré la présence des oxydes Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO ou Ti<sub>2</sub>O au lieu du titane métallique. CaTiO<sub>3</sub>, un produit issu de la réaction entre le TiO<sub>2</sub> et le CaO, a également été détecté. Ils ont donc supposé qu'une partie du calcium métallique formé, pour réduire TiO<sub>2</sub>, réagit avec les gaz CO, CO<sub>2</sub> et/ou Cl<sub>2</sub>. Ces réactions parasites sont responsables de la réduction inachevée de TiO<sub>2</sub> en Ti métal. Ils ont donc augmenté la concentration de CaCl<sub>2</sub> afin d'avoir suffisamment de Ca<sup>0</sup> pour la réduction du TiO<sub>2</sub>. Les résultats de l'électrolyse ont montré la présence du titane métallique avec une contamination par l'oxygène de 1600 ppm. La réaction (I-23) est celle qui intervient.

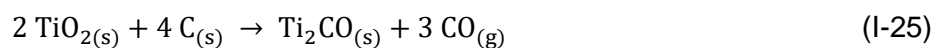
Les ions O<sup>2-</sup> libérés dans le sel fondu s'oxyde sur l'anode en graphite et forment CO/CO<sub>2</sub>, selon la réaction suivante :



Ce procédé présente des rendements faradiques faibles de l'ordre de 25% [65].

### I.3.6. Procédé Chinuka, MER et USTB

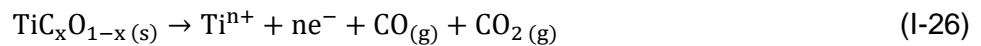
Chinuka Limited est une société privée britannique créée en 2009 pour faire progresser et commercialiser son processus Chinuka breveté en 2015 par le professeur Derek Fray à l'université de Cambridge [66]. Il a été largement étudié dans la littérature [67], [68], [69] sous les noms MER (Materials and Electrochemical Research Corporation) [70] et USTB (University of Science and Technology Beijing) [71]. Ce processus repose sur l'utilisation d'un oxycarbure de titane de stœchiométrie  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  (ou  $Ti_2CO$ ) comme matériau d'anode. Cet oxycarbure a été obtenu par réduction carbothermique d'un dioxyde de titane dans une atmosphère inerte (généralement de l'argon) par la réaction (I-25) suivante :



L'électrolyte est composé d'un mélange de sel alcalins et alcalino-terreux (NaCl-KCl, LiCl-KCl...).

L'oxycarbure de titane est électriquement conducteur. Sa dissolution anodique dans le sel fondu sélectionné libère des ions  $Ti^{3+}$  et/ou  $Ti^{2+}$  qui sont ensuite récupérés sous forme métallique à la cathode, et génère un dégagement gazeux CO/CO<sub>2</sub> à l'anode [72]. Les réactions misent en jeu sont :

A l'anode :



A la cathode :



La réaction complète de la cellule est donc :



Comme cité dans la référence [72], l'utilisation de l'oxycarbure de titane permet d'éliminer efficacement le carbone et l'oxygène du réacteur, contrairement aux études similaires utilisant des anodes en carbure de titane [73].

Le titane métallique électrodéposé peut se présenter sous forme de poudre, de paillettes ou d'un dépôt solide, en fonction de la composition de l'électrolyte et des conditions de fonctionnement de l'électrolyse.

Jiao et Zhu ont électroraffiné  $Ti_2CO$  dans un bain de NaCl-KCl à 800 °C [74], [75] et ont constaté que le titane de l'anode se dissolvait dans la masse fondue sous forme de  $Ti^{2+}$  par électrolyse potentiostatique et que le  $Ti^{2+}$  dissous était déposé à la cathode sous forme de titane métallique pur avec une quantité d'oxygène inférieure à 300 ppm. Cependant, il n'existe aucune information sur la teneur en carbone du produit. Les tensions de cellule nécessaires pour que la réduction se produise étaient de 0,8 V, ce qui implique une faible consommation d'énergie de ce processus électrolytique [76].

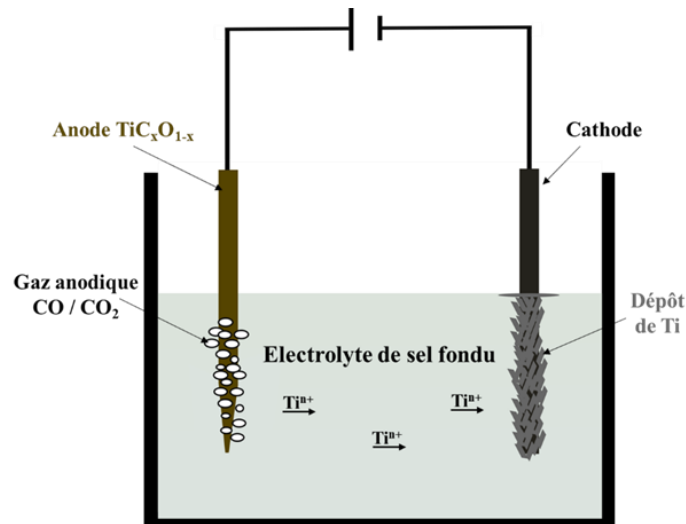


Figure I-10 : schéma du procédé Chinuka.

La DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency) [77] a attribué à MER un contrat pour le développement de ce procédé d'électrolyse en 2003. Quelques années plus tard, en 2006, la DARPA a accordé une autre allocation à un consortium composé de MER et de DuPont pour développer davantage le processus de fabrication de poudre de titane métallique. Les spécifications et objectifs de conception de l'installation pilote étaient de produire 227 kg/jour de poudre (Withers, Cardarelli, Laughlin, & Loutfy, 2008). Dupont a fourni la matière première de  $\text{TiO}_2$  et a participé à la conception et au développement du système, tandis que MER a fourni la technologie de base pour convertir le  $\text{TiO}_2$  en métal. MER a mené les travaux expérimentaux, construit et exploité le pilote [52].

Depuis lors, aucune continuité des travaux n'a été observée et cela est probablement lié à la chimie complexe du titane en solution de sel fondu. Les multiples degrés d'oxydation du titane en solution donnent lieu à des réactions de médiamutation qui entraînent des pertes conséquentes sur le rendement faradique de dissolution. Les travaux de Maitry *et al.*[78] montrent que l'électrodéposition du titane en utilisant une anode composite  $\text{TiO}_2/\text{C}$  dans un électrolyte équimolaire  $\text{NaCl-KCl}$  à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  conduit à des rendements faradiques de 10%-30%.

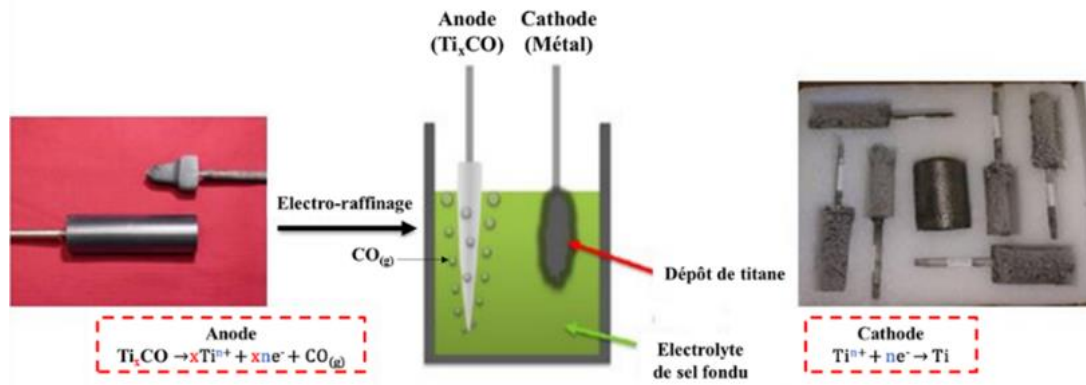


Figure I-11 : schéma du procédé MER, à gauche, une photographie de l'anode avant et après l'électro-raffinage et à droite, une photographie des dépôts de titane à la cathode [77].

## I.4. Bilan de l'étude bibliographique

Sur la base de cette étude bibliographique, il apparaît que les objectifs principaux des procédés alternatifs de fabrication du titane métallique sont d'augmenter la productivité et de réduire la consommation d'énergie. Il s'agit donc de remplacer le procédé Kroll, coûteux et nécessitant pour un fonctionnement optimal une usine de production du dichlore gazeux et un atelier de production du magnésium métal. Dans ce contexte, l'électrolyse en milieu sels fondus est considérée comme ayant le plus grand potentiel de percée à l'instar des procédés de fabrication de l'aluminium et du magnésium. Le point de fusion élevé du titane métallique rend néanmoins son élaboration à l'état liquide compliquée technologiquement en comparaison avec Al et Mg. L'autre difficulté par rapport à Al et Mg réside dans la maîtrise des degrés d'oxydation du titane dans la solution de sels fondus pour lesquels Ti<sup>0</sup>, Ti<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup> et Ti<sup>4+</sup> peuvent exister. Cette particularité conduit donc à l'existence de plusieurs équilibres :



Ces équilibres conduisent dans une cellule d'électrolyse à des pertes de rendement faradique et la formation de boues imputables à la formation de TiCl<sub>2</sub> en équilibre avec du Ti métal [79]. Les procédés électrolytiques qui font l'objet de recherches ont été mentionnés ci-dessus. A l'échelle du laboratoire, certains d'entre eux donnent de bons résultats, mais la plupart n'ont pas encore été industrialisés car ils présentent des problèmes qui n'ont pu être résolus.

Ce sujet de thèse a pour objectif d'étudier le procédé Chinuka. Ce travail comporte deux parties :

- la synthèse de l'anode en oxycarbure de titane (TiC<sub>0,5</sub>O<sub>0,5</sub>)
- la mise au point d'un procédé électrolytique.

La première partie de ces travaux a visé à étudier la synthèse de la céramique ( $\text{TiC}_x\text{O}_y$ ) au sein de l'Institut de Recherche sur les CERamiques à Limoges (IRCER). L'enjeu était d'élaborer un matériau d'anode dense, avec une microstructure contrôlée et une stœchiométrie proche de  $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ . En effet, cette stœchiométrie a été visée car un rapport C/O de 0,5 permettrait au cours de l'électrolyse de libérer pour deux atomes de titane une molécule de CO à l'anode. Par conséquent, ce phénomène conduirait à l'élimination du carbone et de l'oxygène et empêcherait la contamination par le C et le O du dépôt final.

Le deuxième volet de la thèse a été effectué au Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) de Marcoule. Les objectifs de ces travaux étaient d'optimiser une composition saline qui permettrait de stabiliser un degré d'oxydation du titane. En effet, ceci aurait pour effet d'éviter la formation des réactions de médiamutation qui exerceront une influence négative sur les rendements faradiques de déposition du titane métallique. L'identification des paramètres électrochimiques des expériences d'électrolyse conduisant à la fois à électro-dissoudre la céramique  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  et à électrodéposer le titane sur l'électrode, a été réalisée. Le dernier point a été consacré à l'évaluation de la qualité et la pureté du dépôt de titane.

## Chapitre II. Dispositifs expérimentaux et techniques utilisées

---

Ce chapitre a pour objectif d'exposer les dispositifs expérimentaux et les techniques mis en œuvre au cours de ce travail de thèse.

La première partie est consacrée à la présentation et à la description des réactifs de départ et des différents dispositifs de synthèse, de mise en forme et de caractérisation de l'oxycarbure de titane.

La seconde partie de ce chapitre présente les différents dispositifs expérimentaux et matériaux d'électrodes employés pour l'étude du comportement électrochimique des ions titane et l'électro raffinage des anodes en milieu sel fondu. Des techniques de caractérisation physico-chimiques sont ensuite décrites dans cette partie et sont utilisées pour analyser la composition des sels et les dépôts de titane métallique obtenus après électrolyse.

### II.1. Partie Céramique : Techniques expérimentales et matières premières

Cette partie de la thèse a été réalisée à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) à Limoges.

#### II.1.1. Les matières premières

##### a. Le dioxyde de titane

La poudre de  $\text{TiO}_2$  est commercialisée par la société Alfa Aesar (99,6 %). Cette poudre est utilisée comme réactif de départ pour les traitements de carboréduction, a une surface spécifique de  $8,9 \text{ m}^2/\text{g}$  et est cristallisée sous la variété anatase (fiche PDF 03-065-5714) comme en atteste le diagramme de diffraction des rayons X présenté en figure II-1.

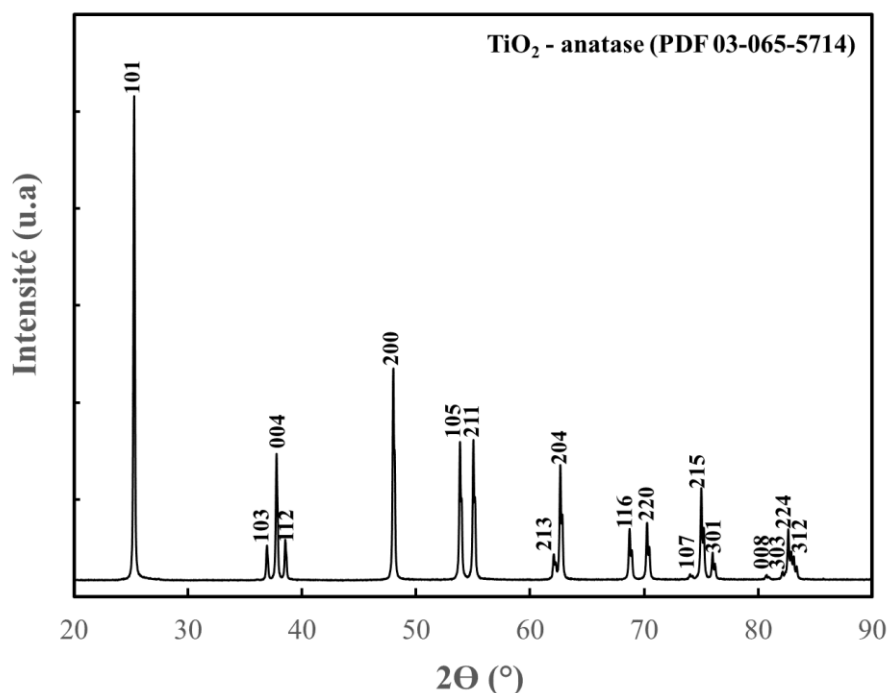


Figure II-1 : diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur la poudre d'anatase commerciale.

L'étude menée par microscope électronique à balayage montre que la poudre de dioxyde de titane est constituée de particules élémentaires de symétrie sphérique (figure II-2) dont le diamètre moyen est de 0,15  $\mu\text{m}$ .

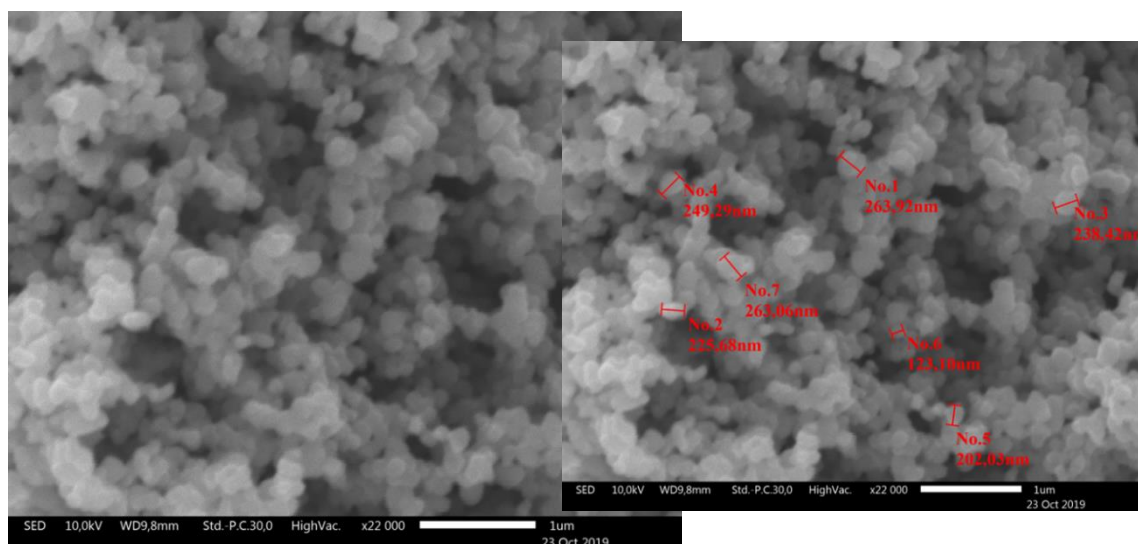


Figure II-2 : micrographies MEB de la poudre d'anatase commerciale.

## b. Le carbone

Le carbone utilisé pour les traitements de carboréduction est le noir de fumée. La poudre correspondante est commercialisée par la société Alfa Aesar (99,9 %) qui a une



surface spécifique de  $63 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette poudre est constituée de particules élémentaires dont le diamètre moyen de  $0,05 \mu\text{m}$ , valeur obtenue par calcul est identique à celle mesurée à l'aide du logiciel imageJ sur une centaine de particules (figure II-3).

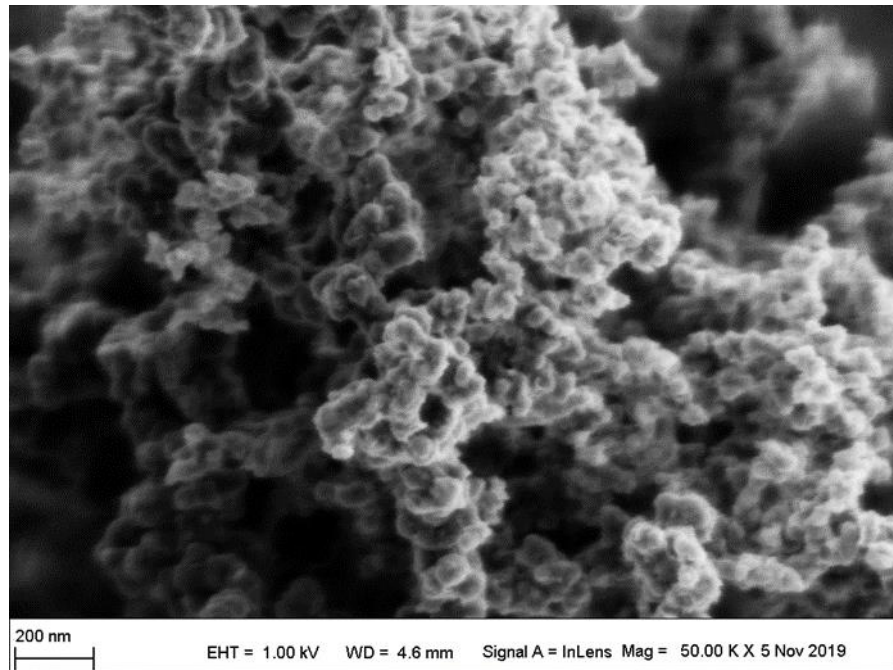


Figure II-3 : micrographie MEB de la poudre de noir de fumée.

## II.1.2. Les fours

### a. Four de marque « V.A.S. » (Vide Appareillages Scientifiques)

Le four de marque V.A.S est équipé de résistors en graphite. Il est dédié au traitement thermique de céramiques non-oxydes car il permet d'atteindre des températures élevées (parfois voisines de  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sous atmosphère contrôlée (e.g. vide poussé, balayage de gaz neutre). Il est constitué [80] :

- d'une enceinte cylindrique en acier à double paroi refroidie par eau avec une entrée et une sortie pour le balayage gazeux (Ar, CO ou mélange Ar/CO) ;
- d'un résistor chauffant en graphite ;
- d'une pompe à vide primaire et d'un dispositif d'introduction et de mélange des gaz (Ar et CO) ;
- d'une canne pyrométrique à dilatation de graphite donnant la température.

L'enceinte est placée sous vide primaire puis sous pression atmosphérique d'argon. La régulation est effectuée automatiquement entre la température de dégazage et celle de consigne ( $< 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) par un régulateur « Eurotherm 902 ». La vitesse maximale de chauffage est de  $1900 \text{ K.h}^{-1}$ .

### **b. Four de référence de type VHT-GR (Nabertherm)**

Ce four est un modèle VHT-GR (Nabertherm) (figure II-4) [81]. C'est un four à moufle chauffé électriquement par un résistor en graphite. La cuve de traitement étanche au vide permet de réaliser des traitements thermiques sous gaz protecteurs neutre ou réactif ou encore sous vide [82].



Figure II-4 : four à moufle à résistor en graphite pour les traitements hautes températures [81].

### **c. Four de frittage « flash »**

Le frittage « flash », également appelé Spark Plasma Sintering (SPS), est une technique de frittage non-conventionnelle utilisant une source de courant électrique pulsé de très haute intensité. La technique a été brevetée en 1960 [83],[84] et connaît actuellement un essor considérable. Le SPS est employé pour fritter et consolider des matériaux pulvérulents et est capable de produire des matériaux très denses. Les températures faibles et modérées sont contrôlées par un thermocouple et les plus hautes températures par un pyromètre IR. Le frittage est effectué dans une enceinte de traitement sous atmosphère neutre (Ar), réductrice (N<sub>2</sub>) ou sous vide primaire. Le chauffage par effet Joule est assuré par un courant électrique pulsé de forte intensité sous faible tension afin de consolider les poudres [85],[86]. Celui-ci traverse le système entretoises-pistons-matrice et l'échantillon selon sa conductivité électrique [87].

Le dispositif de frittage SPS utilisé lors de cette étude est un Dr Sinter référence 825 de l'entreprise japonaise Fuji Electronics Co. Ltd. Ce dispositif permet le frittage grâce à un courant pulsé, émis sous la forme d'une succession de créneaux et d'une intensité maximale de 8000 A.

Un schéma général du principe du dispositif de frittage SPS est donné dans la figure II-5. La poudre à mettre en forme est insérée dans une matrice conductrice. Une contrainte uniaxiale est appliquée sur l'échantillon à l'aide de deux pistons positionnés en haut et en bas de la matrice. Cet ensemble est maintenu entre les électrodes de la machine de frittage, permettant le passage du courant et le maintien d'une pression minimale nécessaire au bon contact électrique de l'ensemble du système. Ces outils de frittage sont souvent en graphite, matériau utilisé pour sa résistivité électrique permettant le chauffage par effet de Joule, sa tenue mécanique en température (jusqu'à 2000 °C) et son faible coefficient de dilatation thermique [88].

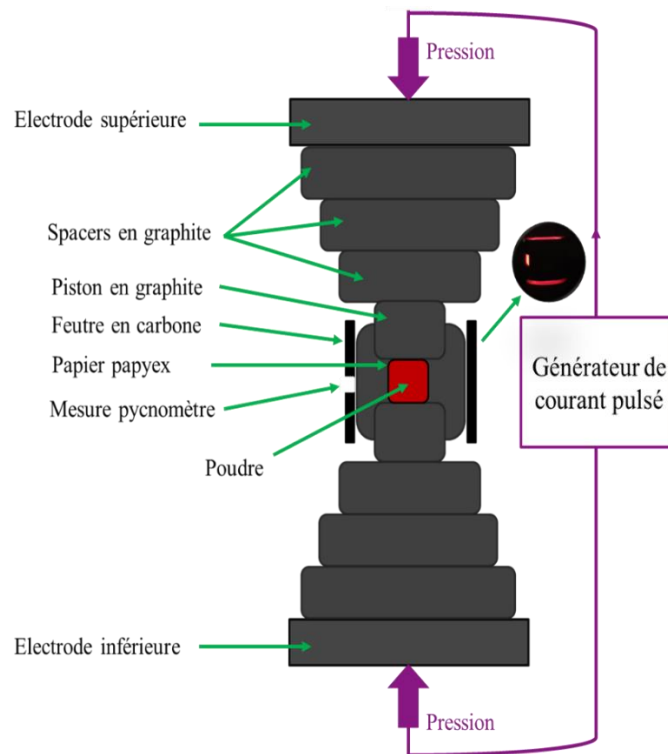


Figure II-5 : schéma de principe d'un montage de frittage SPS.

## II.2. Partie pyrochimique : Techniques expérimentales

Cette partie de la thèse a été effectuée au CEA de Marcoule (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives).

Le dispositif expérimental utilisé doit tenir compte des contraintes liées aux températures élevées et à l'agressivité des milieux en particulier les fluorures. Leur pouvoir de dissolution présente un inconvénient pour le choix des matériaux utilisés, ils doivent être stables thermiquement et inertes vis-à-vis des sels et solutés chloro-fluorés. La figure II-6 représente une photographie du montage expérimental mis en place pour l'étude du comportement des ions titane.

### II.2.1. La cellule de travail, les creusets et les électrodes

#### a. La cellule de travail et les creusets

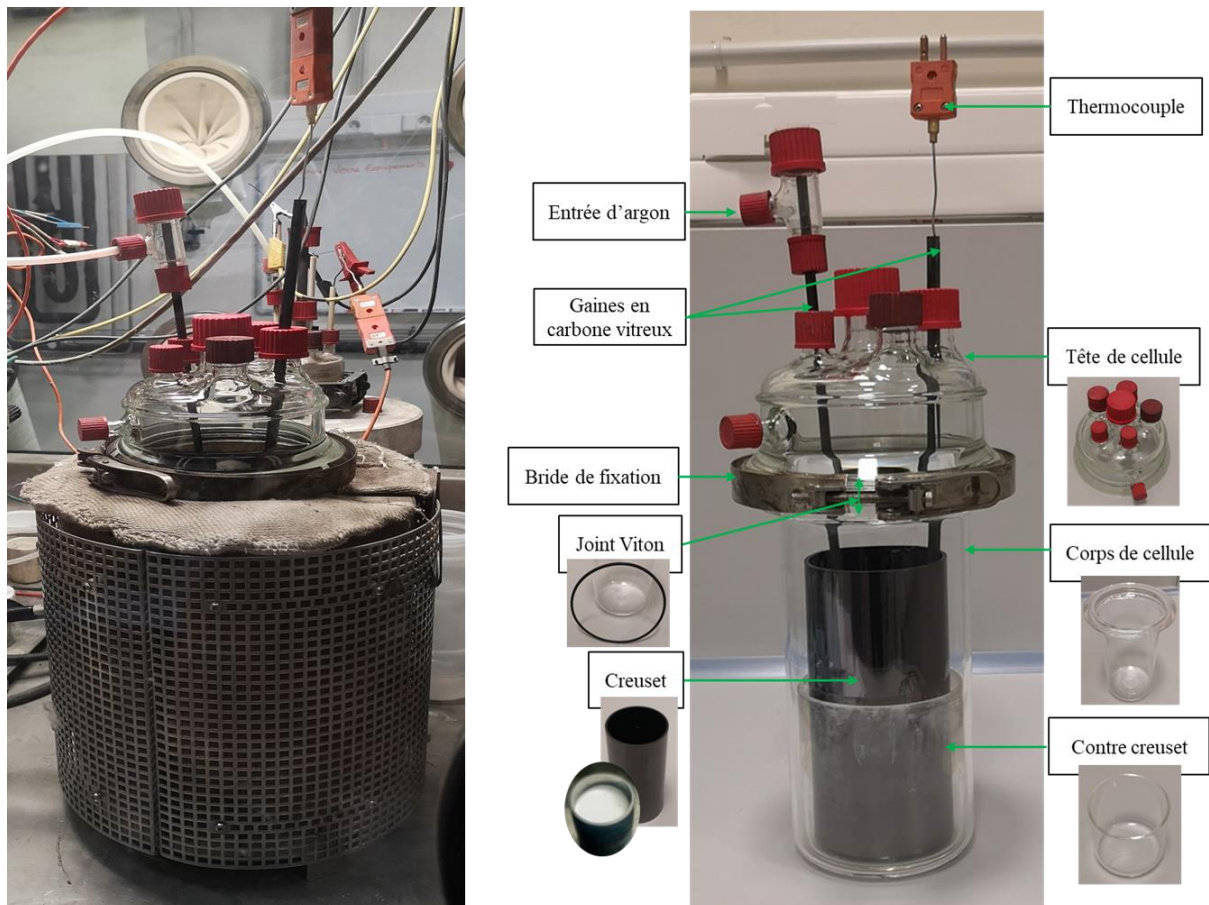


Figure II-6 : photographies du dispositif expérimental utilisé pour les expériences en milieux chlorures et chloro-fluorures.

Les expériences dans les milieux salins sont très sensibles aux ions oxyde  $O^{2-}$  qui peuvent être apportés par les traces d'humidité. Il est donc indispensable d'étuver l'ensemble du

dispositif expérimental (cellule, contre creuset et creuset) ainsi que les sels utilisés à 150 °C pendant 24h et de réaliser les expériences dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon purifié. Les concentrations en oxygène et en eau sont inférieures à 10 ppm et sont contrôlées en continu.

Le corps et la tête de la cellule de travail en quartz sont étanchéifiés d'un joint en graphite ou en viton à l'aide d'une bride de serrage. La tête est percée pour l'introduction des électrodes et du soluté, l'entrée et la sortie d'argon s'effectuent également à ce niveau. A l'intérieur de la cellule, un contre creuset de garde en quartz ou en pyrex (selon la température de travail) est positionné, lui-même contient un creuset en alumine (milieu chlorure) ou en carbone vitreux (milieu chloro-fluoré) dans lequel est placé le milieu salin étudié (voir figure II-6).

Un traitement à chaud des sels est effectué par paliers de 200 °C pendant trois à quatre jours jusqu'à une température légèrement inférieure à la température de fusion du solvant afin d'éliminer toute trace d'eau au sein de la cellule et limiter la présence d'ions oxyde dans le milieu réactionnel.

## **b. Les électrodes**

Un montage expérimental à trois électrodes (électrode de travail, de référence et auxiliaire) a été mis en place pour permettre l'utilisation des techniques électrochimiques. Les électrodes sont placées dans une gaine en alumine, l'étanchéité et le maintien entre la tige et le tube en alumine sont assurés par l'utilisation d'une colle à l'araldite. Pour effectuer les mesures électrochimiques, le système à trois électrodes est relié à des potentiostats.

La figure II-7 représente une photographie des électrodes utilisées durant cette étude.

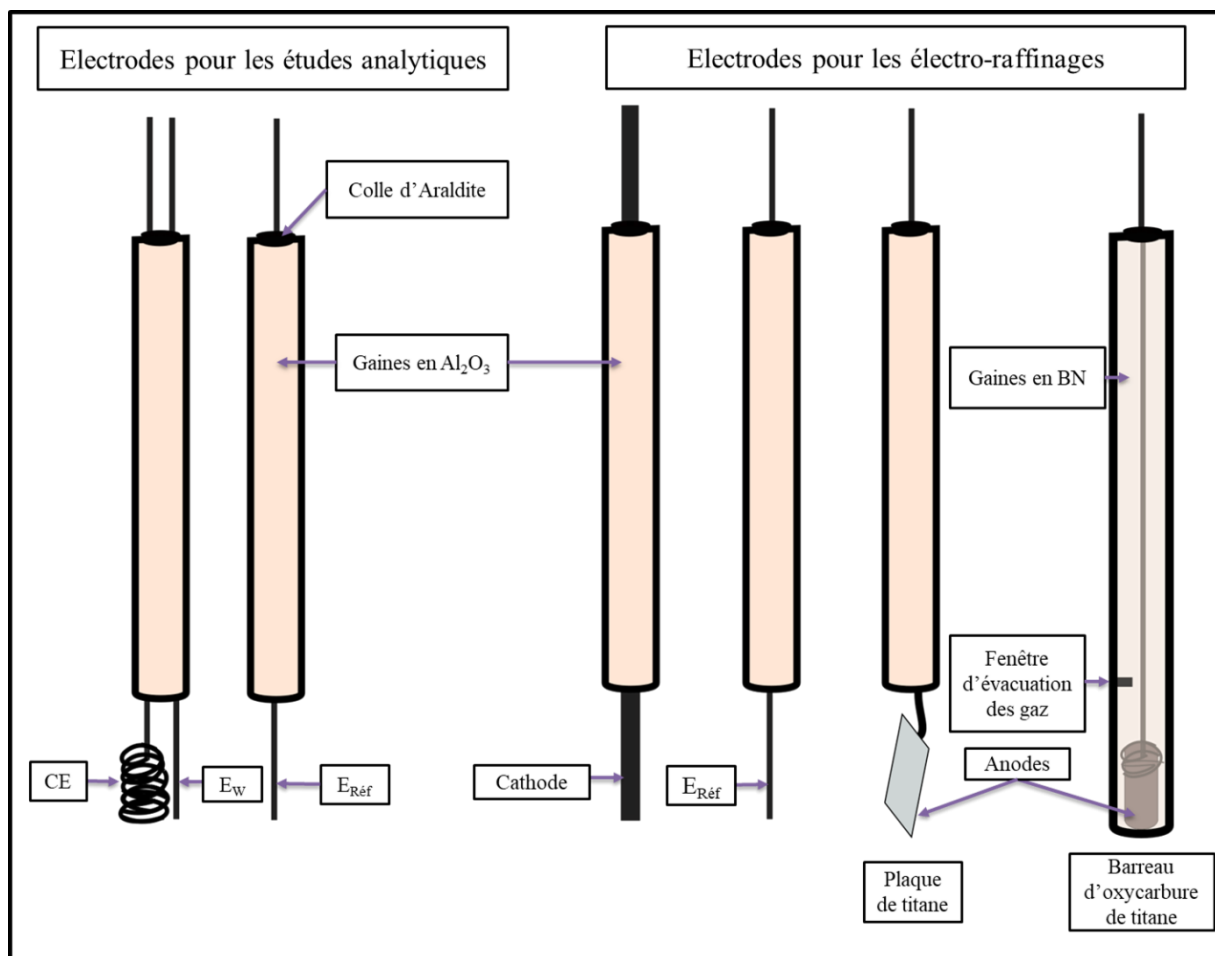


Figure II-7 : schéma des électrodes utilisées pour l'études analytique et pour l'électro-raffinage.

### c. L'électrode de travail : $E_w$

- Electrochimie analytique

L'électrode de travail, siège des réactions électrochimiques étudiées, est constituée de fil de tungstène de 0,5 mm de diamètre de haute pureté (Goodfellow, pureté de 99,9 %). Ce matériau inerte ne forme pas d'alliage ou de composé défini avec l'élément se réduisant à sa surface.

- Electro-raffinage

Les dépôts de titane métallique sont réalisés sur une tige de molybdène de 3 ou 5 mm de diamètre.

### d. La contre électrode : CE

- Electrochimie analytique

L'électrode auxiliaire, ferme le circuit électrique, est une spirale en molybdène (Goodfellow, pureté de 99,95 %). Sa surface est très grande devant celle de l'électrode de travail.

- Electro-raffinage

La contre électrode ou anode est constituée soit d'une plaque de titane (Aldrich, pureté de 99,7 %) percée et accrochée par un fil en molybdène soit d'un morceau d'oxycarbure de titane (élaboré à l'IRCER, Limoges) accroché par un fil en tungstène et placé dans une gaine en nitrure de bore (BN) contenant une fenêtre d'évacuation des gaz formés lors de l'électro-raffinage (CO, CO<sub>2</sub>).

**e. L'électrode de référence : E<sub>réf</sub>**

Cette électrode permet de contrôler et de mesurer à chaque instant le potentiel de l'électrode de travail. Elle est constituée d'un fil de tungstène ou de molybdène de diamètre 1 mm, immergée dans le milieu fondu. Cette dernière n'étant pas stable (elle prend le potentiel de l'espèce majoritairement présente dans le bain fondu), les potentiels des électrodes de référence se réfèrent au couple redox Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>. La conversion a été obtenue par une estimation graphique du potentiel à courant nul dans la région de variation linéaire pendant le balayage positif des voltammogrammes comme indiqué dans la référence [89]. Ceci est illustré dans la figure II-8.

Les électro-raffinages sont réalisés avec la même électrode de référence.

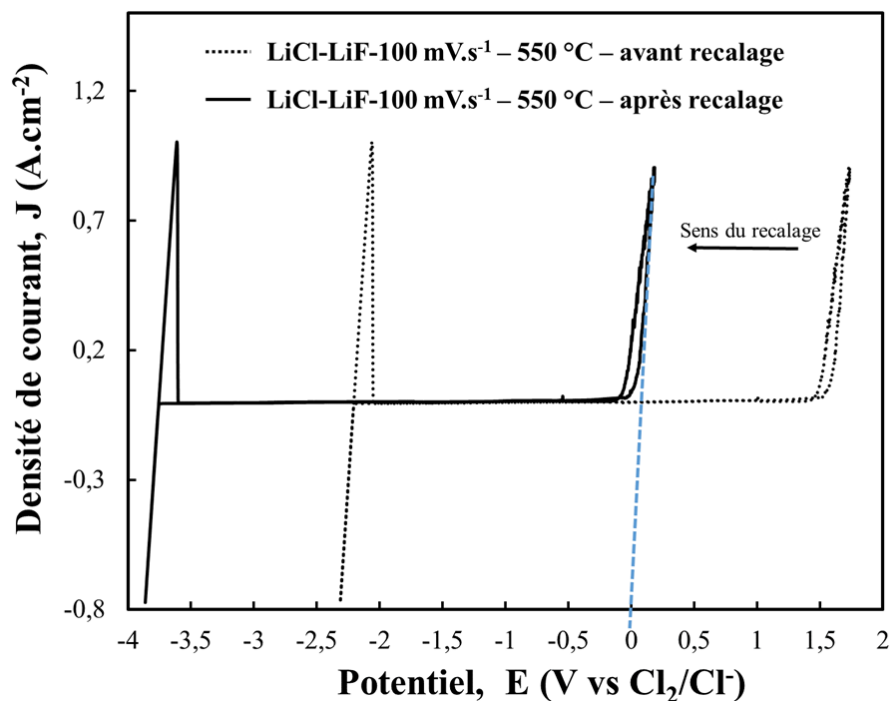


Figure II-8 : voltammogrammes cyclique du solvant LiCl-LiF montrant le recalage en potentiel des courbes. E<sub>w</sub> : W, E<sub>aux</sub> : Mo et E<sub>réf</sub> : Mo.

## II.2.2. Potentiostats

Les expériences d'électrochimie analytique et d'électro-raffinage ont été réalisées à l'aide de deux potentiostats : Autolab et Biologic pilotés successivement par les logiciels Nova 1.11 et EC-Lab V11.01. Les expériences étant réalisées en boîte-à-gants sous atmosphère d'argon et les potentiostats étant à l'extérieur de la boîte-à-gants, la liaison entre ces derniers et la cellule électrochimique est assurée par un branchement étanche.

## II.2.3. Traitement et caractéristiques des mélanges de sels

### a. Solvants

Les sels étudiés sont préalablement mélangés puis placés dans le creuset. Un traitement sous atmosphère inerte d'argon visant à éliminer toute trace d'eau et d'oxygène au sein du sel afin d'éviter la formation d'oxydes dans le milieu réactionnel après la fusion est effectué par palier de 200 °C. Les différentes caractéristiques physico-chimiques des solvants étudiés sont présentées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : caractéristiques des solvants étudiés.

|   | LiCl-KCl            | CsCl                | LiCl-LiF            |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| Composition eutectique (% molaire)                              | 59,2-40,8           | -                   | 70-30               |
| Température de fusion (°C)                                      | 353                 | 646                 | 500                 |
| Température de travail (°C)                                     | 450                 | 700                 | 550                 |
|   | 500                 | 750                 | 580                 |
|   | 550                 | 800                 | 650                 |
|   | -                   | -                   | 700                 |
| Densité du sel à la température de travail (g/cm <sup>3</sup> ) | 2,0286-5,2676×T     | 3,97                | 2,17                |
| Couple red/ox   | Li <sup>+</sup> /Li | Cs <sup>+</sup> /Cs | Li <sup>+</sup> /Li |

### b. Solutés

Les ions de titane ont été introduits dans le bain soit sous forme d'hexafluorotitanate de potassium K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> soit de chlorure de titane TiCl<sub>3</sub> (obtenu par réduction du dichlorure de fer (FeCl<sub>2</sub>) par une plaque de titane). Les sels et les solutés étudiés ont été fournis par Sigma Aldrich et Alfa Aesar et ont une pureté supérieure à 99 %.

Pour se mettre dans les conditions réductrices représentatives d'un électrolyseur, l'influence de la présence d'une plaque de titane dans le bain a été étudiée tout au long de l'étude.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées, quelques minutes après chaque ajout de soluté afin de suivre le déplacement du potentiel redox pendant la réduction des ions Ti<sup>n+</sup>, et quelques heures après pour laisser le temps aux solutés de se dissoudre.



## II.2.4. Techniques électrochimiques utilisées

Le paragraphe qui suit présente les techniques électrochimiques utilisées pour les études du comportement et l'électrodéposition des ions titane en milieux sels fondus. Ces méthodes sont adoptées pour identifier les étapes du mécanisme des réactions électrochimiques, calculer le nombre d'électrons échangés pour chacun des étapes et d'estimer le coefficient de diffusion des espèces en solution. La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait à l'aide de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué et se traduit expérimentalement par des figures appelées voltammogrammes.

### a. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique couramment utilisée pour acquérir rapidement et simplement des informations sur les systèmes étudiés, à la fois en oxydation et en réduction. Elle consiste à faire varier linéairement avec le temps, le potentiel de l'électrode de travail entre deux bornes de potentiel et de mesurer le courant qui en résulte. Les voltammogrammes obtenus comportent un ou plusieurs pics correspondant à des réductions ou des oxydations aux électrodes. L'allure des courbes intensité-potentiel permet d'évaluer des caractéristiques telles que la réversibilité du système, le phénomène de transport contrôlant la réaction et le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.

Les équations de l'intensité du pic résultant d'une réaction électrochimique ont été établies en considérant le système réversible et le contrôle cinétique limité par la diffusion de l'espèce électroactive en solution. Dans ces cas, l'intensité du pic  $I_p$  est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage :

- Pour un système soluble-soluble, la valeur du courant est donnée par la relation de Randles Sevcik [90] :

$$I_p = \pm 0,446nFSC \sqrt{\frac{nF}{RT} Dv} \quad (\text{II-7})$$

- Pour un système soluble-insoluble, la relation de Berzins et Delahay [91] s'applique :

$$I_p = \pm 0,61nFSC \sqrt{\frac{nF}{RT} Dv} \quad (\text{II-8})$$

Dans laquelle  $n$  représente le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday ( $C \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $C$  la concentration en espèce électroactive ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $R$  la constante des gaz parfait ( $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $T$  la température (K) et  $v$  la vitesse de balayage des potentiels ( $V \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Ces réactions permettent notamment de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en faisant varier la vitesse de balayage pour une même concentration en espèce redox suivant une équation de type Arrhenius [92] :

$$D = D^0 \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{II-9})$$

Avec  $E_A$  : l'énergie d'activation en  $\text{J.mol}^{-1}$  et  $D^0$  : le facteur pré-exponentiel en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

La voltammétrie cyclique permet de déterminer le potentiel standard  $E_0$  d'un couple  $M^{n+}/M^0$ . Ceci est possible en déterminant le potentiel d'équilibre  $E_{\text{eq}}$  de l'espèce  $M^{n+}$  en solution à courant nul. A ce potentiel, la loi de Nernst [93] suivante s'applique :

$$E_{M^{n+}/M^0} = E_{M^{n+}/M^0}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(\gamma X_{M^{n+}}) \quad (\text{II-10})$$

Avec  $\gamma$ : le coefficient d'activité de l'espèce  $M^{n+}$  et  $X_{M^{n+}}$ : la fraction molaire de  $M^{n+}$  dans le mélange.

### b. Voltammétrie à vague carrée

Cette méthode diffère de la voltammétrie cyclique par la variation du potentiel qui est sous forme de palier avec deux impulsions carrées de la même amplitude, de même durée mais de signe opposés comme le montre la figure II-9 [94]. Le courant mesuré est la différence entre deux mesures, une réalisée avant l'impulsion et une faite après. Ceci permet de s'affranchir d'une grande partie du courant capacitif [95],[96]. Les signaux de la voltammétrie à vague carrée sont de type gaussien si le système étudié est de type soluble-soluble et réversible [97], ce qui facilite le calcul du nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique.

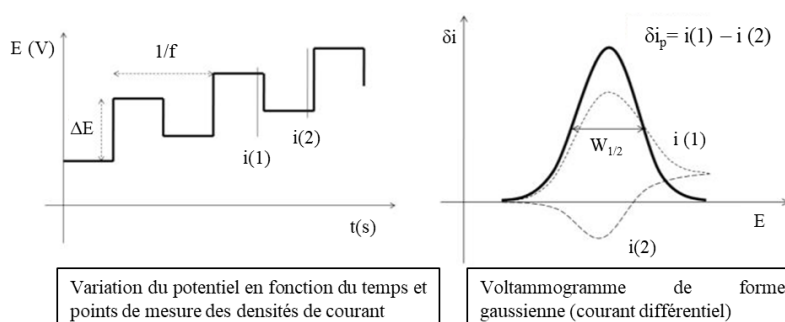


Figure II-9 : variation du potentiel en fonction du temps, et allure caractéristique des voltammogrammes à vague carrée [94].

Dans le cas d'un système réversible et dans le domaine de la fréquence répondant à une proportionnalité entre  $\delta i_p$  et la racine carrée de la fréquence :

- la densité de courant différentiel  $\delta i_p$  est obtenue selon l'équation :

$$\delta i_p = nFC^0 \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \left(\frac{Df}{\pi}\right)^{1/2} \quad \text{avec } \Omega = e^{\frac{nF\Delta E}{2RT}} \quad (\text{II-11})$$

avec, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de faraday ( $C.mol^{-1}$ ),  $C^0$  : concentration de l'espèce électroactive ( $mol.cm^{-3}$ ),  $\Delta E$  : amplitude du signal carré (V), R : constante des gaz parfait ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ), T : température du bain (K), D : coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ ) et f : fréquence du signal (Hz).

- La courbe obtenue a une forme gaussienne dont la largeur à mi-hauteur,  $W_{1/2}$ , peut être mesurée pour déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réaction [98] :

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad (\text{II-12})$$

Où  $W_{1/2}$  : largeur à mi-hauteur du pic de densité de courant différentiel (V), comme indiqué sur la figure II-9.

### c. La chronopotentiométrie

C'est une méthode électrochimique consistant à imposer un courant constant à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence tout en enregistrant la variation de son potentiel en fonction du temps. La variation de potentiel est liée à la variation de concentration de l'espèce étudiée [99]. La chronoampérométrie à courant constant conduit à des réponses  $E=f(t)$  appelées chronoampérogrammes. Elle permet de mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt. Dans le cas d'un système contrôlé par la diffusion, le temps de transition et la densité de courant sont reliés par la loi de Sand [100] :

$$\frac{i\sqrt{\tau}}{C} = 0,5 \times \pi^{0,5} nFD^{0,5} \quad (\text{II-13})$$

Dans laquelle i représente la densité de courant imposée en  $A/m^2$ ,  $\tau$  le temps de transition en seconde correspond au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode, C la concentration de l'espèce électroactive en  $mol.m^{-3}$ , n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday en  $C.mol^{-1}$  et D : le coefficient de diffusion en  $m^2.s^{-1}$ .

Une technique dérivée de cette méthode, la chronopotentiométrie inverse, consiste à appliquer pendant un temps court (<5s) un courant de même intensité mais de signe opposé et d'enregistrer les variations du potentiel de l'électrode de travail. Le produit de la réaction est de nature soluble si le temps de transition  $\tau_{red}$  est relié au temps de transition retour  $\tau_{ox}$  par [100] :

$$\tau_{\text{ox}} = \frac{1}{3} \tau_{\text{red}} \quad (\text{II-14})$$

En revanche, si l'espèce réduite est insoluble, le temps de transition de l'étape d'oxydation  $\tau_{\text{ox}}$  est égal à [101] :

$$\tau_{\text{ox}} = \tau_{\text{red}} \quad (\text{II-16})$$

Cette méthode permet, dans les sels fondus, d'estimer l'efficacité en courant (rendements faradique) de la réduction de cations métalliques en métaux en fonction des conditions expérimentales appliquées (rôle du solvant, température...). Le rendement faradique  $R_f$  est calculé suivant le rapport :

$$R_f = \frac{Q_{\text{ox}}}{Q_{\text{red}}} \times 100 = \frac{I_{\text{ox}} \times \tau_{\text{ox}}}{I_{\text{red}} \times \tau_{\text{red}}} \times 100 \quad (\text{II-17})$$

Avec,  $Q_{\text{ox}}$  est la quantité d'électricité en oxydation correspondante au métal formé pendant le temps de transition  $\tau_{\text{ox}}$  et  $Q_{\text{red}}$  est la quantité d'électricité mise en œuvre au cours de l'étape de réduction.

A courant imposé  $I_{\text{ox}} = I_{\text{red}}$ , la relation donnant le rendement devient :

$$R_f = \frac{\tau_{\text{ox}}}{\tau_{\text{red}}} \times 100 \quad (\text{II-18})$$

#### d. Les électro-raffinages

L'électro-raffinage est un procédé de purification par dissolution électrolytique d'une anode en métal impur. L'anode produit des ions  $M^{n+}$  en solution et ceux-ci sont déposés à l'état métallique sur une cathode inerte [102]. Ce procédé consiste à imposer une densité de courant constante à l'anode pendant une durée donnée et à enregistrer la variation du potentiel de la cathode et de l'anode au cours du temps.

Les électrolyses préparatives de titane ont été réalisées sur un plus grand volume de sel (500 g au lieu de 100 g d'électrolyte pour les études de mécanisme) et à deux températures différentes : 580 °C (853 K) et 700 °C (973 K). Les électro-raffinages ont été effectués en utilisant deux anodes, une plaque de titane pur et un barreau d'oxycarbure de titane. La plaque de Ti a été employée pour optimiser les paramètres pour les électro-raffinages. Une fois les conditions appropriées réunies, l'anode de Ti a été remplacée par une en  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ .

- Electro-raffinage de Ti :

Au cours d'un procédé d'électro-raffinage du titane, les réactions mises en jeu sont :

- A l'anode : oxydation de la plaque de titane en ions Ti



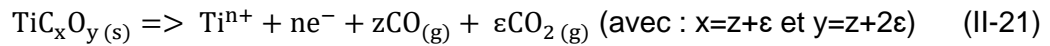
- A la cathode : réduction des ions titane en Ti métal



- Electro-raffinage de  $TiC_xO_y$  :

Les réactions produites aux électrodes sont les suivantes :

- A l'anode : oxydation de l'oxycarbure de titane en ions Ti et dégagement gazeux de CO et/ou  $CO_2$  :



- A la cathode : la réaction est identique à II-20.

Le montage expérimental utilisé au cours de l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane est présenté à la figure II-10.

Lors de l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane, des dégagements gazeux se produisent. Un spectromètre de masse est placé à côté de la cellule pour analyser la nature et déterminer la proportion des gaz émis à l'anode. Une colonne contenant un filtre à particule de 3  $\mu m$  et un adsorbant solide d'aluminium est utilisé pour protéger le spectromètre des éventuelles espèces corrosives présentes dans le gaz.

L'efficacité du procédé d'électro-raffinage peut être mesurée en calculant des rendements faradiques d'électrodéposition ( $R_f$ ). Le rapport entre la masse déposée sur l'électrode et la masse théorique obtenue par calcul (la loi de Faraday (II-22)) en considérant une efficacité de courant de 100 % définit les rendements faradiques de production de l'espèce métallique.

La loi de Faraday est exprimée dans ce cas par :

$$Q = i \times t = n_{M \text{ théorique}} n_{e^-} F \quad (II-22)$$

avec Q : la quantité d'électricité (C), i : l'intensité de courant imposé au cours de l'électro-raffinage (A), t : le temps de l'électro-raffinage (s),  $n_{M \text{ théorique}}$  : la quantité de métal théorique (mol),  $n_{e^-}$  : le nombre d'électrons échangés et F : la constante de Faraday 96500 C/mol.

Le rendement faradique est défini par la relation :

$$R_f = \frac{n_{M \text{ obtenu}}}{n_{M \text{ théorique}}} \quad (II-23)$$

Avec  $n_{M \text{ obtenu}}$  : la quantité de métal produite pendant l'électro-raffinage.

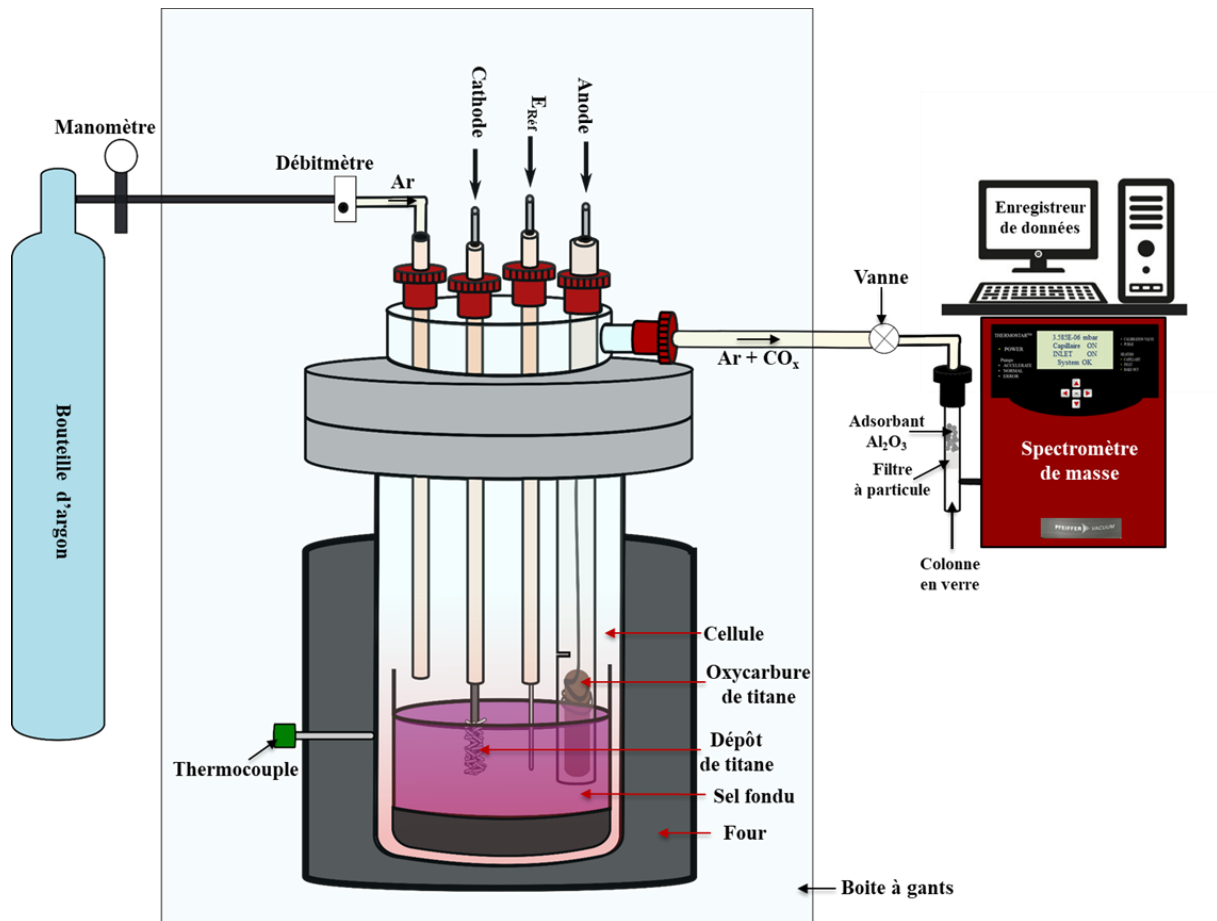


Figure II-10 : schéma de la cellule d'électro-raffinage et du circuit des gaz jusqu'à leur analyse par spectrométrie de masse.

## II.2.5. Techniques d'analyse et de caractérisation des prélèvements salins et des dépôts

### a. Préparation des dépôts de Ti pour la caractérisation des surfaces

Après les électro-raffinages, les dépôts électrolytiques contiennent une quantité de sel importante. Les dépôts de Ti ont été nettoyés aux ultrasons dans une solution d'eau ultra pure à température ambiante. L'eau de lavage a été changée plusieurs fois pour permettre la dissolution complète de l'électrolyte. Il a été aperçu que le dépôt se détachait de l'électrode en Mo pendant le nettoyage en raison d'une mauvaise adhérence de ce dernier. La solution de lavage obtenue est ensuite filtrée sur Büchner, avec un filtre de 40  $\mu\text{m}$ .

Après filtration, le solide est séché, pesé et analysé par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

### b. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre Panalytical X PERT PRO (Phillips) équipé d'un détecteur X'Célérator offrant résolution et rapidité. Un tube avec une anode en cuivre de

longueur d'onde  $K\alpha$   $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$  a été utilisé pour la caractérisation des dépôts de titane et des sels étudiés. Les mesures sont réalisées par diffraction sur des poudres. Les diffractogrammes obtenus entre la plage angulaire d'analyse :  $10^\circ < 2\Theta < 90^\circ$  pendant 1h sont indexés avec le logiciel DiffracEva.

Lorsque les échantillons contiennent du sel, ils sont préparés dans la boîte à gants sous argon et sont enfermés avec un Kapton pour limiter leur exposition à l'air et l'humidité.

### c. Microscopie électronique à balayage : MEB

L'appareil utilisé est un ZEISS SUPRATM 55 couplé à un détecteur EDS Bruker XFlash 6130 ou à un détecteur EDS Oxford.

Les échantillons de dépôt de titane nettoyés ont été métallisés d'une couche de carbone d'une épaisseur constante de 15 nm par un métalliseur LEICA EM ACE600 afin d'assurer une bonne conduction électronique superficielle et l'absence d'effets de charge.

### d. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une méthode destructive permettant de mesurer la masse moléculaire d'une substance et d'obtenir des données structurales. Cette méthode est fondée sur la séparation en phase gazeuse des molécules ionisées et l'identification de ses différents constituants en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Elle fournit également des informations quantitatives et qualitatives sur la composition atomique et moléculaire.

La figure II-11 représente un schéma du fonctionnement d'un spectromètre de masse. Il peut être divisé en trois parties principales :

- La source : permet de faire passer les molécules de l'échantillon en phase gazeuse et de les ioniser
- L'analyseur : sépare les ions selon leur rapport  $m/z$
- Le détecteur : est couplé d'un système informatique de traitement des données et d'élaboration des spectres de masse [103],[104].

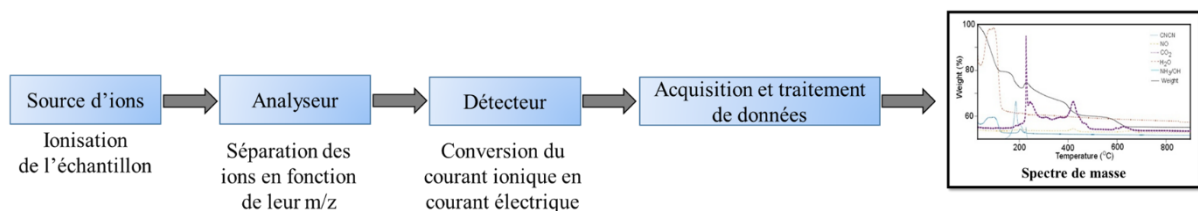


Figure II-11 : représentation schématique d'un spectromètre de masse.

L'analyse est réalisée avec le spectromètre de masse Pfeiffer Omnistar GSD 320. L'appareil est piloté par le logiciel QUADERA.

### e. Analyse élémentaire par instrumentation de gaz (IGA)

Afin d'évaluer la qualité des dépôts de titane, une analyse élémentaire a été effectuée sur le produit cathodique pour déterminer les teneurs en carbone et en oxygène susceptibles d'être présentes dans le titane. Son principe repose sur des réactions d'oxydoréduction des éléments à doser, aboutissant à la production des gaz qui sont ensuite séparés et analysés par infrarouge.

Deux appareillages de type ELEMENTAR (modèles INDUCTAR) ont été utilisés (voir la figure-II.12). Un premier analyseur C, S (carbone/soufre) permettra de doser la quantité d'élément carbone et le second O, N, H (oxygène/azote/hydrogène) sera utilisé pour déterminer la teneur en oxygène dans les dépôts de titane.

Ces deux analyseurs sont conçus pour la détermination des teneurs en éléments à l'état de majeur, impureté dans les matrices métalliques, les oxydes, les céramiques, les composites et tous types de matériaux inorganiques sous forme de massifs, de poudres ou de copeaux.



Figure II-12 : photographie de l'analyseur O, N, H.

Pour l'analyseur O, N, H, la libération de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène contenus dans les échantillons est assurée par la méthode de fusion (four à induction) dans un environnement de gaz inerte, la température de fusion est susceptible d'atteindre des températures de l'ordre de 3000 °C dans des creusets en graphite.

Les gaz libérés à haute température sont entraînés par de l'hélium. Dans une atmosphère inerte, l'oxygène de l'échantillon réagit avec le carbone du creuset pour donner un mélange de monoxyde et de dioxyde de carbone. Le CO est ensuite oxydé en CO<sub>2</sub> dans un four d'oxydation en présence d'oxyde de cuivre. La quantité de CO<sub>2</sub> formée est donc proportionnelle à la quantité d'oxygène initialement présente dans l'échantillon et est mesurée dans un détecteur infrarouge.



Pour l'analyse C, S, le gaz vecteur est l'oxygène, le carbone réagira avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone et le gaz induit passe à travers un filtre à poussière et un absorbeur d'humidité pour être purifié et est également détecté dans une cellule infrarouge.

Procédure d'analyse :

L'échantillon est pesé dans une capsule en nickel fermée afin d'éviter la dispersion de poussière et/ou de particules fines. L'échantillon est placé dans un creuset en céramique pour l'analyse du carbone ou en graphite pour l'analyse de l'oxygène.

Le creuset est d'abord introduit et chauffé pour le dégazer et éliminer toute contamination éventuelle. La ligne de transfert des gaz est ensuite complètement purgée.

La capsule en nickel est ensuite insérée dans le creuset et l'analyse commence (durée de l'analyse : 140 secondes). La capsule en nickel contient l'échantillon et joue également le rôle de fondant, permettant la fusion de matériaux plus réfractaires.

Comme il n'y a pas de capteur de température dans l'analyseur, la température appliquée ne peut pas être surveillée. Cependant, la puissance délivrée par le générateur a été contrôlée et a montré une valeur de 1200 W.

A la fin de l'analyse, les résultats sont transférés à l'ordinateur de contrôle.

Le signal du gaz produit mesuré par le détecteur IR est récupéré pour le traitement des données. L'aire sous la courbe est proportionnelle à la masse de l'échantillon pesé. Le calcul du pourcentage d'éléments dans l'échantillon se fait en intégrant l'aire sous la courbe.

Un schéma représentant les différentes étapes de l'analyse est présenté à la figure II-13.

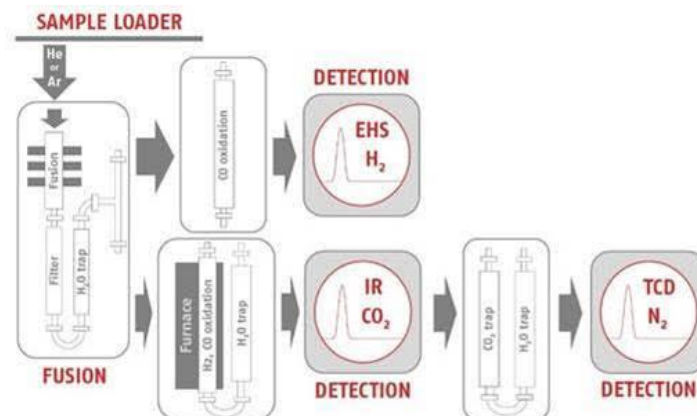


Figure II-13 : les différentes étapes utilisées pour l'analyse des échantillons de dépôts de Ti.

Comme les incertitudes de mesure ne peuvent être définies qu'en ICP, l'analyse a été réalisée sur plusieurs dépôts de titane obtenus à différentes densités de courant. Pour chacune d'entre elles, plusieurs lots de dépôts lui ont été attribués. L'analyse est donc répétée cinq fois pour chaque densité de courant, ce qui conduit à donner une teneur moyenne en éléments.

## Chapitre III. Partie céramique - synthèse de l'oxycarbure de titane

---

Le procédé Chinuka étudié au cours de cette thèse utilise une anode en oxycarbure de titane de formule générique  $TiC_xO_y$ . Cette céramique sous une forme pulvérulente est synthétisée à partir d'un mélange de deux réactifs que sont l'oxyde de titane et une source de carbone.

L'oxycarbure de titane est une solution solide continue d'oxyde de titane et de carbure de titane [105]. Comme toute solution de ce type, une gamme de compositions allant de  $TiO$  à  $TiC$  peut être formée ( $TiC_xO_{1-x}$ ). Pour le processus de Chinuka étudié, la composition cible est un mélange à parts égales de  $TiO$  et  $TiC$  aboutissant à la formule chimique  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  (ou  $Ti_2CO$ ).

De façon générale, l'intérêt de la phase oxycarbure réside dans la possibilité de libérer du carbone et de l'oxygène sous la forme de gaz  $CO$  à l'anode pendant que les ions de titane se dissolvent dans le sel fondu avant d'être transférés à la cathode pour l'électrodéposition. L'utilisation de l'oxycarbure de titane de composition chimique  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  permet d'éliminer efficacement le carbone et l'oxygène du réacteur, contrairement aux tentatives précédentes similaires utilisant des anodes en carbure de titane [106].

L'objectif principal de ce chapitre est donc de synthétiser une anode en oxycarbure de titane de stœchiométrie  $TiC_{0,5}O_{0,5}$ . Il sera subdivisé en deux parties :

- la première partie sera consacrée à un état de l'art. Un premier point de cette étude bibliographique portera sur les propriétés physicochimiques et structurales du carbure et de l'oxycarbure de titane ainsi que sur leurs applications. L'état de l'art sera ensuite orienté vers un bilan des connaissances existantes sur les méthodes d'élaboration de ces matériaux et sur une description des réactions mises en jeu au cours de la synthèse du carbure et de l'oxycarbure de titane ;
- dans la partie expérimentale, le protocole de synthèse sera détaillé et les résultats expérimentaux seront présentés et discutés.

## III.1. Etat de l'art sur l'oxycarbure de titane

### III.1.1. Propriétés physicochimiques et structurales du système Ti-C-O

Le carbure de titane, comme la plupart des carbures des métaux de transition du groupe IVb, cristallise selon une structure cubique à faces centrées (c.f.c), de type NaCl et de groupe d'espace Fm-3m.

Cette configuration peut être décrite comme un empilement compact de plans métalliques denses. Le cation métallique Ti en coordinence 6 forme un réseau cubique à faces centrées et les atomes de carbone occupent les sites interstitiels octaédriques (figure III-1) [107].

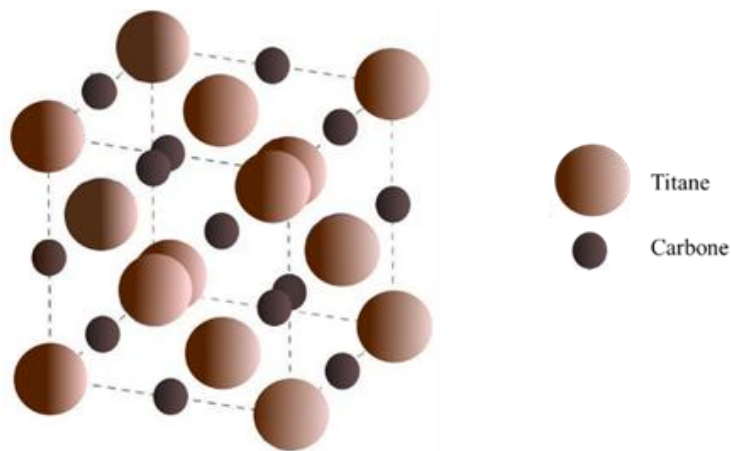


Figure III-1 : représentation schématique de la structure cristallographique idéale.

Le diagramme de phase du système Ti-C reproduit à la figure III-2 [108] montre l'existence des deux variétés allotropiques du titane ( $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti) et d'un monocarbure réfractaire TiC. Les autres phases présentes sont le liquide (L) et le graphite (C). Ainsi, le système présente deux eutectiques et un péritectoïde à 1646, 2776 et 920 °C, respectivement.

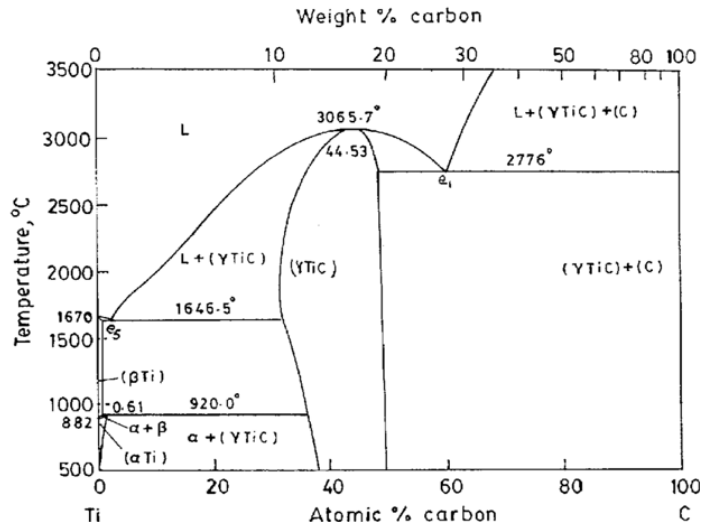


Figure III-2 : diagramme de phase du système titane-carbone [108].

Le paramètre de maille de la phase CFC de carbure de titane varie en fonction des conditions de synthèse. Cette fluctuation s'explique par la présence de lacunes de carbone [109] dans le réseau cristallin, ces sites vacants pouvant être occupés par des atomes d'oxygène ou d'azote. Il est noté que la valeur du paramètre de maille évolue en fonction du rapport atomique C/Ti (figure III-3) [110].

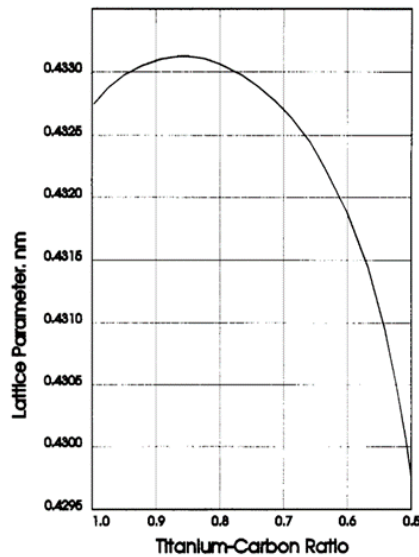


Figure III-3 : paramètre de maille du monocarbure de titane (TiC) en fonction de la composition [110].

Lorsque le ratio en carbone dans la phase  $TiC_x$  est inférieur ou égal à 0,85, le paramètre de maille augmente jusqu'à atteindre un maximum de 4,332 Å, puis il décroît pour des compositions plus riches en carbone [111].

Le carbure de titane appartient à la famille des matériaux ultra-réfractaires (UHTC : Ultra High Temperature) du fait de ses propriétés mécaniques et thermiques remarquables

[112]. En particulier, le monocarbure de titane est connu pour sa température de fusion élevée, sa bonne résistance à l'usure, son faible coefficient de friction et sa densité élevée [113].

La dureté du carbure de titane (TiC) associée à son caractère réfractaire et aux atmosphères chimiques corrosives en font un matériau intéressant pour les applications dans les pompes de transport de matériaux fondus. Il est également utilisé comme constituant des électrodes pour l'oxycoupage de l'acier et comme matériau de thermocouple pour une utilisation dans des atmosphères réductrices et neutres [114]. En outre, ce matériau est utile dans la fabrication d'outils de coupe, de pointes de coupe revêtues [115]. Les principales propriétés du carbure de titane sont présentées dans le tableau III-1 [116],[117].

Tableau III-1 : propriétés du monocarbure de titane à température ambiante [116],[117].

| Propriétés électriques  |       | Propriétés mécaniques         |         | Propriétés chimiques    |       | Propriétés thermiques                                       |      |
|---|-------|-------------------------------|---------|-------------------------|-------|---|------|
| Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )                          | 59,91 | Dureté Vickers (GPa)          | 28-35   | Structure               | NaCl  | Température de fusion (°C)                                  | 3067 |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )                         | 4,91  | Module d'Young (GPa)          | 410-510 | Paramètre du réseau (Å) | 4,328 | Température d'ébullition (°C)                               | 4820 |
| Conductivité électrique (10 <sup>6</sup> S.cm <sup>-1</sup> ) | 30    | Module de cisaillement (GPa)  | 186     | Groupe d'espace         | Fm-3m | Conductivité thermique (°C)                                 | 21   |
|   |       | Résistance à la flexion (MPa) | 240-390 |                         |       | Enthalpie de formation (kJ.mol <sup>-1</sup> )              | -184 |
|   |       |                               |         |                         |       | Coefficient de dilatation thermique (×10 <sup>-6</sup> /°C) | 7,6  |

La structure cristalline de TiC autorise l'incorporation et la substitution d'atomes d'oxygène ( $r_O = 0,66 \text{ \AA}$ ) aux atomes de carbone ( $r_C = 0,77 \text{ \AA}$ ) initialement présents dans la maille élémentaire. En conséquence, il est possible de considérer l'existence d'oxycarbures de titane dont la formule chimique type serait  $TiC_xO_{1-x}$ . A ce stade, il est important de noter que l'empilement cubique à faces centrées et le groupe d'espace Fm-3m du monocarbure de titane sont conservés [118],[119].

L'oxycarbure de titane est un matériau très utile en raison de ses propriétés physiques particulières telles qu'un point de fusion élevé, une grande dureté et une excellente conductivité thermique [118]. Il est utilisé dans l'industrie des films minces, par pulvérisation magnétron réactive, en raison de ses propriétés optiques, électriques et structurelles. En effet,

ses propriétés peuvent être modifiées par un procédé relativement simple consistant à adapter les quantités de carbone et d'oxygène au sein de la phase oxycarbure. Par exemple, lorsque la proportion d'oxygène augmente, l'oxycarbure acquiert un comportement de type  $TiO_2$ , dans lequel il perd sa conductivité électrique en courant continu et se comporte comme un matériau semi-conducteur. Il commence à présenter des propriétés isolantes lorsque la proportion d'oxygène est supérieure à 60 % atomique [120]. A l'inverse, sa conductivité électrique augmente pour les teneurs en oxygène plus faibles [120],[121]. Par ailleurs, le bon comportement en corrosion du carbure de titane est associée à la formation d'une couche de  $TiC_xO_{1-x}$  à la surface du carbure [122]. Des recherches approfondies ont montré que la phase  $TiC_xO_{1-x}$  est également très stable jusqu'à 1227 °C sous forme de nanofils [123]. L'oxycarbure de titane est également utilisé comme anode dans les processus électrolytiques d'extraction du titane métallique (Chinuka et MER) [124],[125].

Le paramètre de maille de l'oxycarbure de titane varie en fonction de la composition en carbone et oxygène du matériau. Les études menées par F. Réjasse ont permis d'établir un abaque représentant l'évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de titane en fonction du rapport C/Ti. La courbe présentée dans la figure III-4 peut être décomposée en deux parties séparées par une valeur du rapport C/Ti égale à 0,5. L'évolution du paramètre de maille peut être assimilée à une fonction linéaire définissant une loi de Vegard entre  $TiO$  et  $TiC_{0,5}O_{0,5}$ . La courbe montre que lorsque le ratio atomique carbone/titane de l'échantillon est inférieure ou égale à 0,5, le paramètre de maille augmente. Ce constat est lié au fait que le rayon atomique du carbone est supérieur à celui de l'oxygène. En revanche, pour un rapport  $C/Ti \geq 0,5$ , l'évolution du paramètre de maille s'écarte de ce comportement linéaire [126].

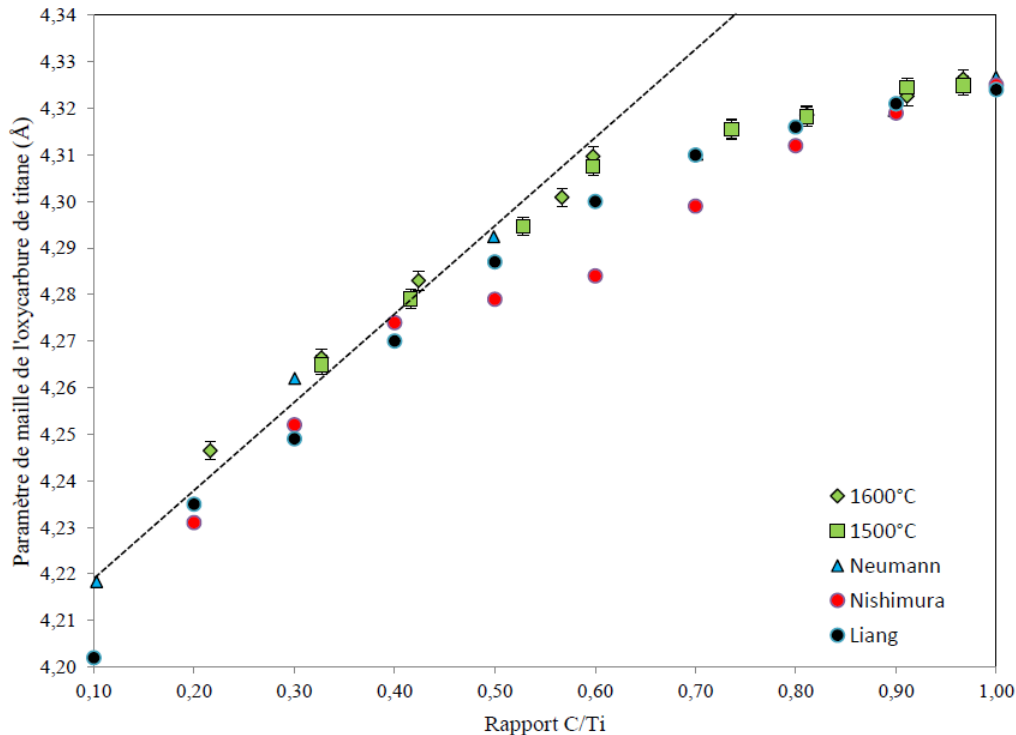


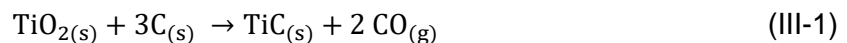
Figure III-4 : évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de titane en fonction des rapports C/Ti [126].

### III.1.2. Réactivité de l'oxycarbure de titane

L'oxycarbure de titane peut être obtenu par plusieurs voies de synthèse. Dans ce travail nous nous concentrerons sur les méthodes de synthèse suivantes : réduction carbothermique du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ou frittage réactif entre TiC et TiO.

#### a. Réduction carbothermique de $\text{TiO}_2$

La synthèse de matériaux durs par réduction carbothermique reste une voie d'élaboration simple, robuste et développée à l'échelle industrielle. Cette voie de préparation des carbures est basée sur la réduction d'oxydes métalliques en présence de carbone. La réaction générale du processus de réduction carbothermique du dioxyde de titane peut être décrite selon l'équation :



Berger et al. (1998) ont proposé un mécanisme de réduction du  $\text{TiO}_2$  en trois étapes, représenté schématiquement dans la figure III-5 [127].

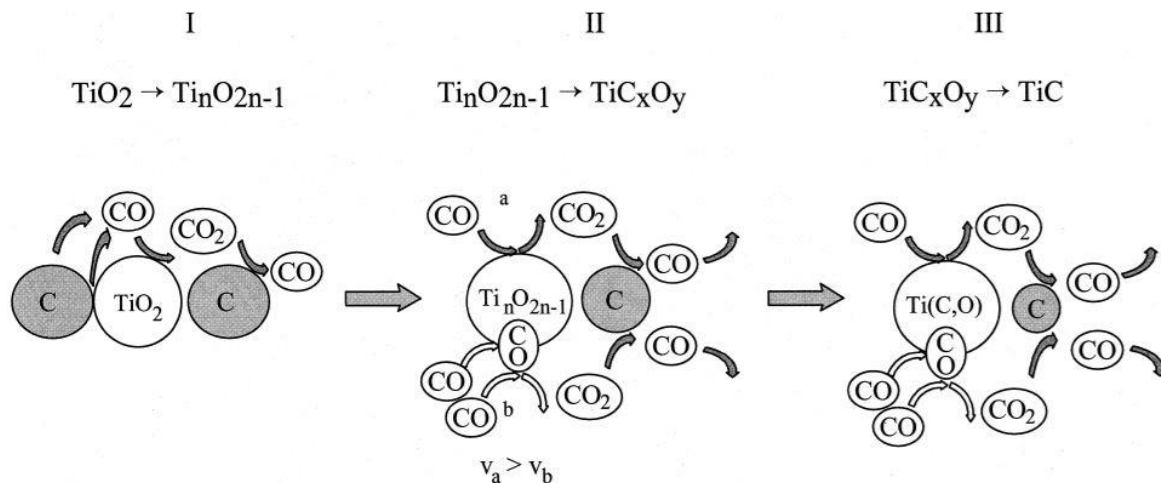


Figure III-5 : schéma du mécanisme de la réaction de réduction carbothermique du dioxyde de titane [127].

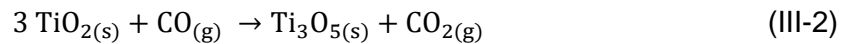
Les étapes possibles pour le transport de masse et la formation du produit de la réaction sont les suivantes [127] :

- dans une première étape, le monoxyde de carbone se forme par réaction à l'état solide entre le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) et les particules de carbone ou par la destruction des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène à la surface du carbone. Le dioxyde de carbone agit donc comme un agent réducteur, ce qui entraîne la formation d'oxydes inférieurs ( $Ti_nO_{2n-1}$ ). A la fin de cette étape, les sous-oxydes  $Ti_3O_5$  ou  $Ti_2O_3$  sont formés. Il n'y a pas d'incorporation de carbone dans les particules d'oxyde et CO est régénéré par la conversion immédiate du  $CO_2$  en CO sur le carbone solide.
- dans cette étape intermédiaire,  $TiC_xO_y$  cubique est formé à partir de la phase  $Ti_3O_5$  ou  $Ti_2O_3$ . Le CO agit comme un agent réducteur à la surface du sous-oxyde, qui est riche en défauts de réseau et qui permet l'incorporation du carbone dans le réseau cristallin. Le  $CO_2$  est généré et immédiatement converti en CO sur le carbone solide. Les particules d'oxyde sont donc les précurseurs de l'oxycarbure formé. Les vitesses de réaction de la perte d'oxygène ( $v_a$ ) et de l'incorporation du carbone ( $v_b$ ) ne sont pas égales ; par conséquent, l'oxycarbure intermédiaire est sous-stœchiométrique.
- dans cette dernière étape, il y aurait une substitution de l'oxygène par le carbone dans le  $TiC_xO_y$ . Le transfert de masse est réalisé par le même mécanisme de réaction que la deuxième étape.

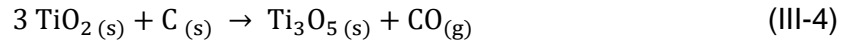
Ouensanga [128] a rapporté que la pression d'équilibre du CO régnant au-dessus des phases condensées  $\beta$ - $Ti_3O_5$ ,  $TiC_xO_{1-x}$  et C (graphite) est obtenue par la réduction du  $TiO_2$  rutile avec du carbone dans un four à graphite. Il considère que la présence d'un grand excès de graphite dans le four dû à la présence de la résistance et des écrans, portés à la même température



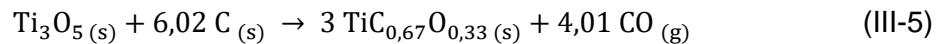
que l'échantillon, donne lieu à un transfert de carbone vers l'échantillon par la phase gazeuse, selon le mécanisme suivant :



Pour une réaction bilan de la forme :



La réduction du dernier sous-oxyde  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  à 1307 °C (1580 K) produit l'oxycarbure de titane de stœchiométrie  $\text{TiC}_{0,67}\text{O}_{0,33}$ , selon l'équation suivante :



En présence uniquement de carbone libre et de CO, la concentration d'oxygène dans la phase oxycarbure diminue lorsque la pression de CO diminue. Le carbure TiC libre de tout oxygène peut-être obtenu lorsque la pression de CO devient suffisamment basse, l'équation correspondante est la suivante :

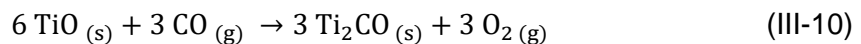


Par la suite, Tristant et Lefort [129] ont étudié la cinétique de la synthèse du carbure de titane par réduction carbothermique du dioxyde de titane entre 1197 et 1397 °C (1470 et 1670 K). Ils ont mis en évidence la présence de trois réactions successives :

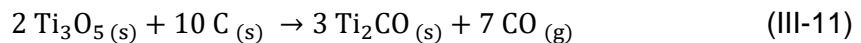
1. La réduction rapide du dioxyde en sous-oxyde  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  :



2. La synthèse de l'oxycarbure de stœchiométrie  $\text{Ti}_2\text{CO}$  par une réaction en phase gazeuse des monoxydes de titane et du carbone :

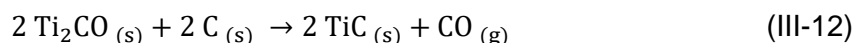


pour une équation bilan de la forme :

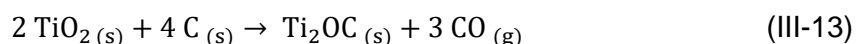


La composition chimique de l'oxycarbure de titane intermédiaire obtenu dépend des conditions expérimentales.

3. La formation du carbure se fait par une réaction de substitution des atomes d'oxygène par des atomes de carbone dans la structure CFC de l'oxycarbure de titane :



Maître [109] a synthétisé l'oxycarbure de titane et le carbure de titane par carboréduction du dioxyde de titane avec du noir de fumée. Les proportions du mélange pour l'élaboration de TiC sont données par la réaction (III-1) et pour le  $\text{Ti}_2\text{OC}$  par la réaction suivante :



Les pourcentages massiques utilisés pour l'élaboration de  $Ti_2CO$  et de  $TiC$  sont respectivement 76,9 % d'oxyde et 23,1 % de carbone (réaction III-13) et 68,9 % d'oxyde et 31,1 % de carbone (réaction III-1). Le traitement thermique appliqué sous argon ( $30 \text{ l.h}^{-1}$ ) pour l'obtention de l'oxycarbure de titane est  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 heures et pour le carbure est  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 6 heures. Les pertes de masses induites par les réactions (III-1) et (III-13) correspondent respectivement à 48,3 % et 40,4 % lorsque les deux réactions sont totales. L'analyse DRX confirme que les produits formés sont bien  $Ti_2CO$  et  $TiC$ .

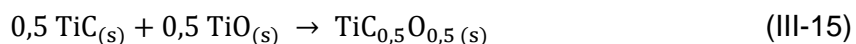
Maître et *al.* (2000) [130] ont étudié l'influence de certains paramètres technologiques lors de la synthèse du carbure de titane par réduction carbothermique du dioxyde. Ils ont conclu que les paramètres clés pour accélérer la réaction de carboréduction de  $TiO_2$  sont : i) la granulométrie du carbone (poudres fines de C telle que le noir de fumée) ; ii) l'homogénéité des mélanges carbone/oxyde ; iii) la ventilation des lits de poudre. A l'inverse, les conditions opératoires sans effet sur les caractéristiques finales de l'oxycarbure ou le carbure obtenu sont : i) la taille des grains d'oxyde ; ii) la méthode d'homogénéisation ; iii) la compacité du mélange. Maître et *al.* expliquent leurs résultats par le mécanisme de carboréduction où la réaction de Boudouard :  $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$  joue un rôle central. Cette réaction est plus rapide lorsque le carbone fin est utilisé et que le monoxyde de carbone est éliminé dès sa formation par un balayage de gaz porteur.

Plus récemment, les études menées par Réjasse [126] sur la carboréduction de l'anatase ont mis en évidence la formation d'une succession de phases de Magnéli sous-stœchiométriques en oxygène qui, au contact du carbone, forment un oxycarbure de titane de composition chimique  $TiC_{0,5}O_{0,5}$ . L'enrichissement de la phase oxycarbure de titane en carbone est assisté par une homogénéisation chimique des cristallites permise par le mouvement des dislocations. Réjasse s'est également intéressé à l'étude du domaine de stabilité de la phase oxycarbure de titane à deux température,  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il montre que pour les compositions riches en carbone, un traitement thermique pendant 4 heures à  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  est suffisant pour atteindre la composition désirée. Cependant à partir de la composition  $TiC_{0,5}O_{0,5}$ , un recuit supplémentaire dans les mêmes conditions que le premier traitement thermique (4 heures à  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a été nécessaire pour atteindre la composition visée et faire disparaître le sous-oxyde  $Ti_2O_3$  présent après la carboréduction. La pureté des produits obtenus est analysée par DRX après chaque traitement thermique. La caractérisation par DRX a mis en évidence un décalage des raies de diffraction de la phase oxycarbure de titane vers les grands angles ce qui implique un enrichissement en oxygène de  $TiC_xO_{1-x}$  après recuit. Réjasse explique que l'introduction de l'oxygène dans la structure cristalline de l'oxycarbure de titane conduit à un abaissement du paramètre de maille après recuit et relie cela au rayon atomique de l'oxygène qui est plus petit que celui du carbone.

## b. Frittage de l'oxyde et du carbure de titane

La deuxième méthode de synthèse de l'oxycarbure de titane, mentionnée dans ce travail, consiste à réaliser un frittage réactif à partir de TiO et de TiC.

La réaction se produit *in situ* lors du frittage à partir des poudres TiC et TiO, cette réaction s'exprime comme suit :



Bo Jiang *et al.* [118] ont utilisé deux méthodes pour la synthèse de l'oxycarbure de titane : par carboréduction de TiO<sub>2</sub> et par frittage de TiO et TiC. Ils considèrent que la production d'oxycarbure de titane par réaction directe de TiC et TiO est relativement plus facile à réaliser. Les réactifs de départ des deux voies de synthèse ont été mélangés et traités thermiquement à 1600 °C (1873 K) pendant plus de 4 heures sous atmosphère d'argon. L'avancement de la réaction a été évalué par des mesures de perte de masse. Ces mêmes auteurs ont montré que le taux de réaction de la première voie est d'environ 98 %, cette valeur indiquant que la réaction de réduction est incomplète. Pour le frittage des échantillons préparés par la deuxième voie, aucune perte de masse n'a été constatée, ce qui leur indique que la réaction s'est déroulée comme prévu.

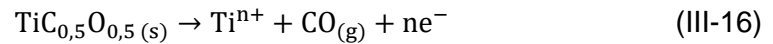
Les analyses radiocristallographiques réalisées sur les produits issus de la carboréduction et du frittage ont montré la présence des pics de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que ceux de l'oxycarbure de titane pour le produit obtenu par la voie 1. A l'inverse, les pics attribués à l'oxycarbure de titane sont observés pour le produit de la voie 2. Pour la voie 1, les pics principaux de TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> se situent à des angles légèrement inférieurs que pour ceux obtenus pour la voie de frittage réactif. Ce constat signifie que la teneur en carbone dans TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> obtenu par la voie 1 est plus élevée que celle obtenue par la voie 2. La caractérisation MEB des échantillons préparés par les deux voies a montré que les particules de TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> préparées par frittage réactif sont de plus grande taille que celles issues de la carboréduction.

Les recherches menées par Xiaohui Ning *et al.* [131] consistent à synthétiser la phase TiC<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub> avec différents rapports O/C par frittage conventionnel de TiO et TiC. Les matières premières ont été mélangées selon les proportions souhaitées, pressées pour former une pastille et frittées à 1600 °C (1873 K) pendant 4 heures sous atmosphère d'argon. L'analyse par DRX réalisée sur les produits montre que la position des pics de l'oxycarbure est modifiée avec le changement du rapport O/C. L'augmentation du rapport O/C entraîne un déplacement progressif des pics de TiC vers TiO tout en gardant la même structure de type NaCl que celle des réactifs de départ (TiC et TiO).

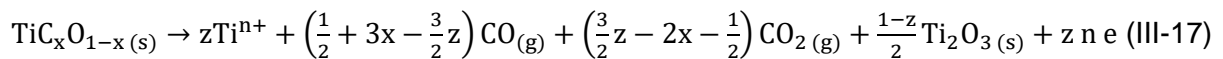
### III.1.3. Electro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane dans un milieu sel fondu

La réaction d'électro-dissolution d'une anode en oxycarbure de titane dépend de sa composition, de sa teneur en carbone et en oxygène.

A titre d'exemple, si  $x=0,5$  dans la phase  $TiC_xO_{1-x}$ , l'électro-dissolution de cette dernière est présentée par la réaction suivante :



Ning *et al.* [131] ont étudié la dissolution de plusieurs matériaux anodes avec différents rapports C/O dans le sel fondu NaCl-KCl. La réaction de l'électro-raffinage de  $TiC_xO_{1-x}$  à  $C/O \neq 1$ , comme présentée par les auteurs, est décrite comme suit :



avec  $z$  : le rapport de dissolution de l'ion titane.

Si la teneur en carbone est élevée dans le matériau d'anode  $TiC_xO_{1-x}$  ( $x > 0,5$ ), il se dissout sous forme d'ions titane dans le sel fondu avec du monoxyde de carbone et du carbone comme sous-produit. La caractérisation par DRX de l'anode après son électro-raffinage montre la présence de carbone résiduel dans le matériau. A Quant à celui à forte teneur en oxygène, les produits de sa réaction de dissolution sont : des ions titane,  $Ti_2O_3$ , CO et  $CO_2$ . L'analyse DRX de l'anode après les expériences d'électrolyse atteste de la présence de  $Ti_2O_3$  à côté de l'oxycarbure de titane. La présence de carbone et de sous-oxydes entrainera une contamination en carbone et en oxygène des dépôts de titane.

La caractérisation par DRX de l'anode  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  après son électro-raffinage ne montre aucun changement dans sa composition, ce qui signifie que pendant les électrolyses, tous les atomes de carbone et d'oxygène quitteront l'anode sous forme de CO, il n'y aura donc aucune contamination du produit cathodique. Les diffractogrammes DRX présentés par Ning *et al.* sont fournis à la figure III-6.

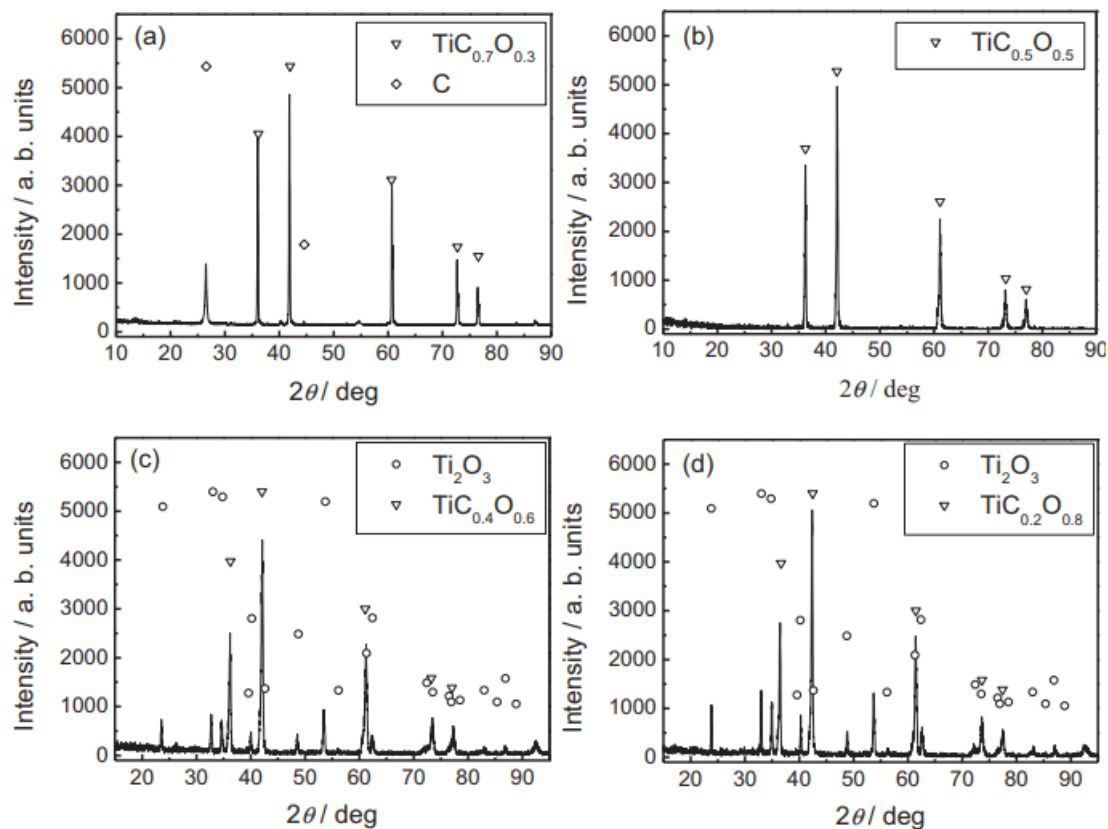


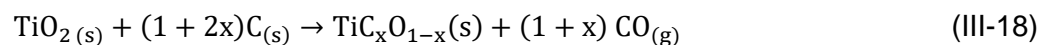
Figure III-6 : clichés DRX obtenus sur des anodes après une électrolyse de 4 heures, (a)  $\text{TiC}_{0.7}\text{O}_{0.3}$ , (b)  $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ , (c)  $\text{TiC}_{0.4}\text{O}_{0.6}$  et (d)  $\text{TiC}_{0.2}\text{O}_{0.8}$  [131].

Sur la base de cette étude bibliographique, il apparaît que le contrôle de la composition chimique de la phase oxycarbure de titane reste conditionné aux conditions opératoires mises en œuvre (e.g. température, mode de mélange, choix de la poudre de carbone). Dans le cadre de ces travaux de thèse, la composition  $\text{Ti}_2\text{OC}$  a été visée au regard de son comportement électrochimique. Au regard des nombreux travaux menés sur la réduction carbothermique au sein de l'IRCER et, plus particulièrement, concernant la synthèse de la phase  $\text{Ti}_2\text{OC}$ , il a été décidé de retenir un procédé de fabrication de l'anode en oxycarbure en deux étapes : i) la production d'une poudre de composition chimique et de granulométrie contrôlées à partir d'un mélange réactif de poudres d'oxyde de titane et de noir de fumée sur la base d'un protocole optimisé à l'IRCER ; ii) la consolidation et la densification par le procédé non conventionnel de frittage SPS (Spark Plasma Sintering) de cette poudre d'oxycarbure de titane afin d'avoir une bonne maîtrise des microstructures. La suite de ce chapitre portera donc sur la présentation du protocole opératoire pour la synthèse de la poudre.

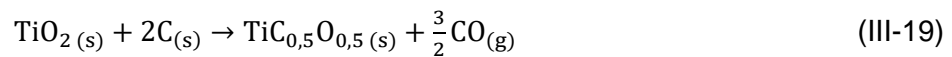
## III.2. Synthèse des poudres d'oxycarbure de titane par réduction carbothermique

### III.2.1. Protocole de synthèse de l'oxycarbure de titane $TiC_{0,5}O_{0,5}$

Les poudres d'oxycarbure de titane sont préparées à partir d'un mélange de dioxyde de titane et de noir de fumée dont les caractéristiques figurent dans le chapitre 2. Au regard de la littérature, la réaction globale de carboréduction du dioxyde de titane est :



Pour avoir la stœchiométrie  $TiC_{0,5}O_{0,5}$ , la réaction est donc la suivante :



Sur la base des proportions données par l'équation (III-19), les masses des réactifs de départ, dioxyde de titane et carbone, ont été préalablement calculées pour une masse totale de mélange  $m_0$  comme suit :

$$\text{masse de carbone :} \quad m_c = \frac{2 M_c}{M_{TiO_2} + 2 M_c} m_0 \quad (III-20)$$

$$\text{masse de l'oxyde de titane :} \quad m_{TiO_2} = \frac{M_{TiO_2}}{M_{TiO_2} + 2 M_c} m_0 \quad (III-21)$$

La réaction de réduction carbothermique de  $TiO_2$  induit un dégagement gazeux de monoxyde de carbone. La perte de masse théorique produite par le CO peut être calculée par l'équation :

$$\text{Perte de masse théorique :} \quad \Delta_m \text{ théo} = \frac{\frac{3}{2} M_{CO}}{M_{TiO_2} + 2 M_c} m_0 \quad (III-22)$$

avec  $M_{TiO_2}$  : masse molaire du dioxyde de titane,  $M_c$  : masse molaire du carbone,  $M_{CO}$  : masse molaire du monoxyde de carbone et  $m_0$  : masse totale du mélange.

A partir de cette perte de masse, il est possible de mesurer l'avancement de la réaction  $\xi$  en calculant le rapport entre la perte de masse expérimentale et la perte de masse théorique (le pourcentage théorique de perte de masse est de 40,4%), selon l'équation :

$$\xi = \frac{\Delta_m \text{ expérimentale}}{\Delta_m \text{ théorique}} \quad (0 \leq \xi \leq 1) \quad (III-23)$$

Les réactions ont été réalisées dans deux dispositifs expérimentaux différents. Les deux fours sont tous les deux des dispositifs à résistors en graphite mais différent par leur taille. Le premier de Type VAS (AET Technologies, France) est un four de petit volume (quelques litres) qui a permis de mettre en place et valider les conditions expérimentales de carboréduction pour obtenir la stœchiométrie visée. Le second de type VHT (Nabertherm, Allemagne) possède une capacité d'une dizaine de litres et permet l'utilisation d'une plus grande quantité de matière pour la production d'une plus grande quantité de poudre pour répondre aux besoins en termes de frittage.

Quel que soit le dispositif, les préparations des poudres sont similaires. Les réactifs de départ sont mélangés par lots de 17 et 80 g (respectivement pour le VAS et le VHT) dans un mortier en agate. Ce type d'homogénéisation a été préféré à tout autre dispositif pour éviter les pollutions éventuelles provenant de corps broyants (billes et jarres). Cette méthode d'homogénéisation entraîne une perte de matière comprise entre 60 et 120 mg. La perte de masse théorique est donc corrigée en tenant compte de la quantité de poudre réellement présente dans le creuset lors du traitement thermique.

Dans le four VAS, 17g de poudre ont été déposés dans un creuset en carbone vitreux. Cette quantité a été choisie de manière à avoir un remplissage de 0,8 cm du creuset (lit de poudre de 0,8 cm).

Pour le four VHT, les lots de 80 g ont été placés dans un creuset en graphite. La masse a été choisie pour respecter la même hauteur de lit de poudre que dans le VAS (0,8 cm). Cette épaisseur réduite est préconisée afin de limiter l'apparition de gradients de composition chimique au sein du lit de poudre liés à la diffusion réduite des produits gazeux (e.g. CO).

Après avoir placé les différents lots du mélange réactionnel dans les creusets, un vide primaire est réalisé dans chacun des fours. Les échantillons ont ensuite été traités thermiquement dans leur dispositif respectif à haute température sous balayage d'argon (200 ml/min, ALPHAGAZ™ 1, pur à 99,995 % (N50)). Le tableau III-2 ci-dessous résume les conditions de synthèse en température et temps de palier appliqués pour l'obtention de l'oxycarbure de titane. Ces conditions ont été choisies sur la base de l'étude cinétique établie par J. David au cours de sa thèse [132] et notamment sur les valeurs d'avancements calculées en fonction de la température et de la durée du traitement thermique.

Tableau III-2 : conditions des traitements de carboréduction utilisés pour la synthèse de  $TiC_{0,5}O_{0,5}$ .

| Réacteurs              | VAS          |              |         | VHT          |
|------------------------|--------------|--------------|---------|--------------|
| Température de travail | 1400 °C      | 1500 °C      | 1600 °C | 1500 °C      |
| Temps de palier        | 4h+4h recuit | 4h+4h recuit | 4h      | 4h+4h recuit |

Les pertes de masses induites par la réaction III-19 correspondent à celles attendues, soit 40,6 %.

## III.2.2. Caractérisations physico-chimiques des poudres de $TiC_xO_{1-x}$

### a. Caractérisation structurale par DRX

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée après chaque traitement thermique pour vérifier la composition et la pureté des produits obtenus. Les produits obtenus après les traitements de carboréduction réalisés à 1400 °C et à 1500 °C sont constitués d'une phase sous-oxyde de titane ( $Ti_2O_3$ ) et de l'oxycarbure de titane riche en carbone (figures III-7 et III-8). La phase de  $TiC_xO_{1-x}$  riche en carbone possède un paramètre de maille de 4,315 Å (valeur obtenue par DRX).

Ces produits ont ensuite été homogénéisés une seconde fois puis recuits dans les mêmes conditions, en termes de température et de temps de palier, que les premiers traitements thermiques de carboréduction.

A l'issue du traitement de recuit effectué à 1400 °C,  $Ti_2O_3$  n'a pas pu être éliminé. Ces résultats laissent supposer que la température employée (ou la durée de traitement thermique) n'était pas suffisante pour obtenir une réaction complète.

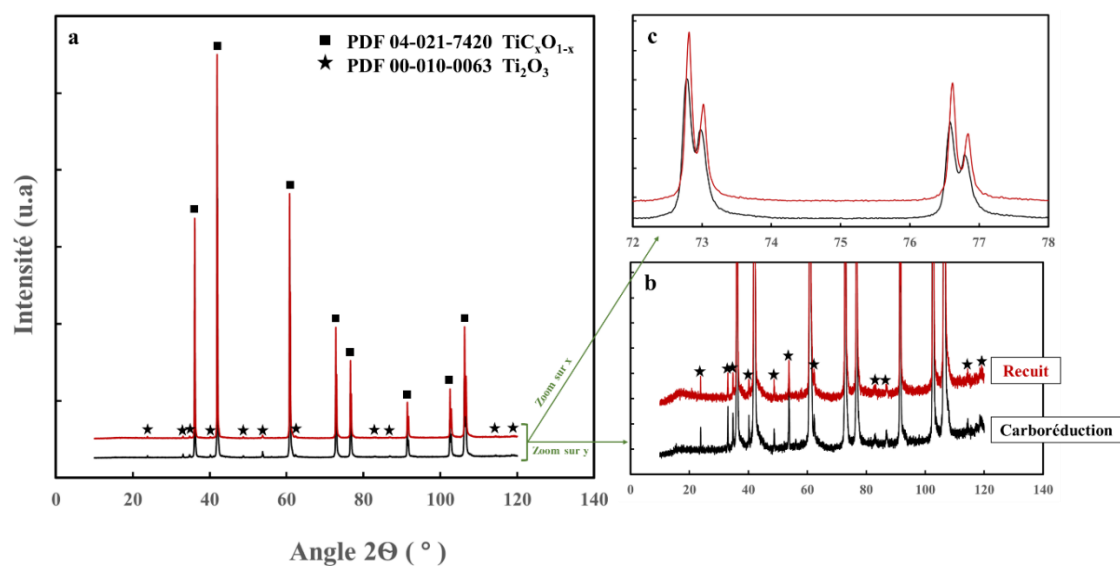


Figure III-7 : diagrammes de diffraction des rayons X des produits de carboréduction (noir) et de recuit (rouge) synthétisés à 1400 °C pendant 4h (conditions pour les deux traitements thermiques) dans le four VAS, a : diagrammes complets, b : zoom sur l'axe y et c : zoom sur l'axe x.

L'élimination de la phase oxyde résiduelle en DRX à la suite du second traitement thermique effectué à 1500 °C suggère que la réaction n'est pas arrivée à son terme après le premier traitement thermique.

Par ailleurs, le déplacement des raies de diffraction vers les grands angles (figure III-7.c et III-8.c) après recuit correspond à un changement de la composition chimique de l'oxycarbure de



titane et plus précisément à un enrichissement en oxygène de la phase produite après le second traitement thermique. Ce déplacement se traduit par une diminution du paramètre de maille de la phase  $TiC_xO_{1-x}$  observée avant, 4,315 Å, et après recuit, 4,302 Å, (valeurs des paramètres de maille des produits obtenus à 1500 °C).

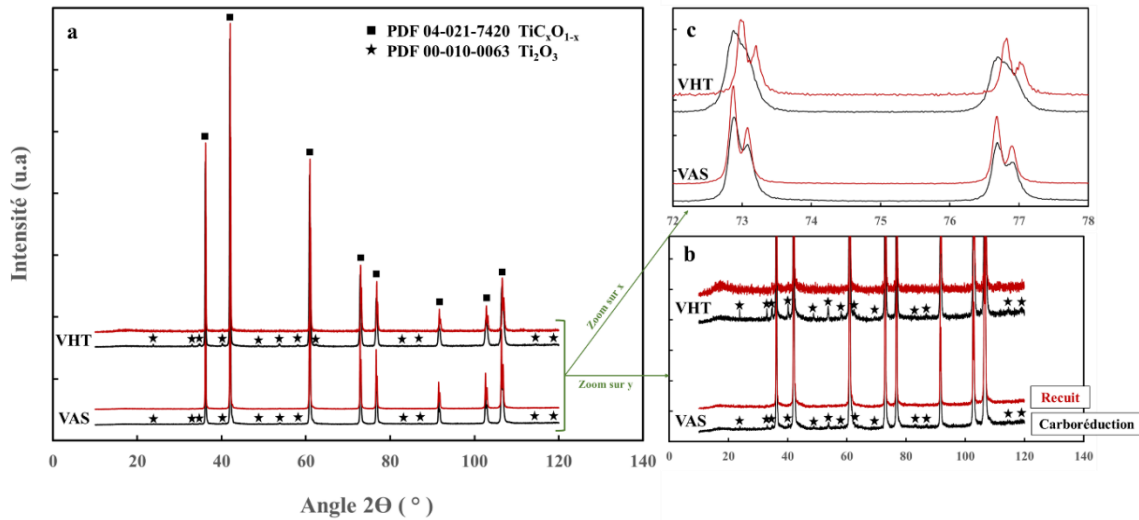


Figure III-8 : diagrammes de diffraction des rayons X des produits de carboréduction (noir) et de recuit (rouge) synthétisés à 1500 °C pendant 4h (conditions des deux traitements thermiques) dans les réacteurs VAS et VHT, a : diagrammes complets, b : zoom sur l'axe y et c : zoom sur l'axe x.

L'analyse par DRX du produit de la réduction carbothermique réalisée à 1600 °C (figure III-9) a révélé la présence d'une phase unique correspondant à l'oxycarbure de titane. Cette température de traitement permet d'atteindre la composition visée de l'oxycarbure dès le premier traitement thermique.

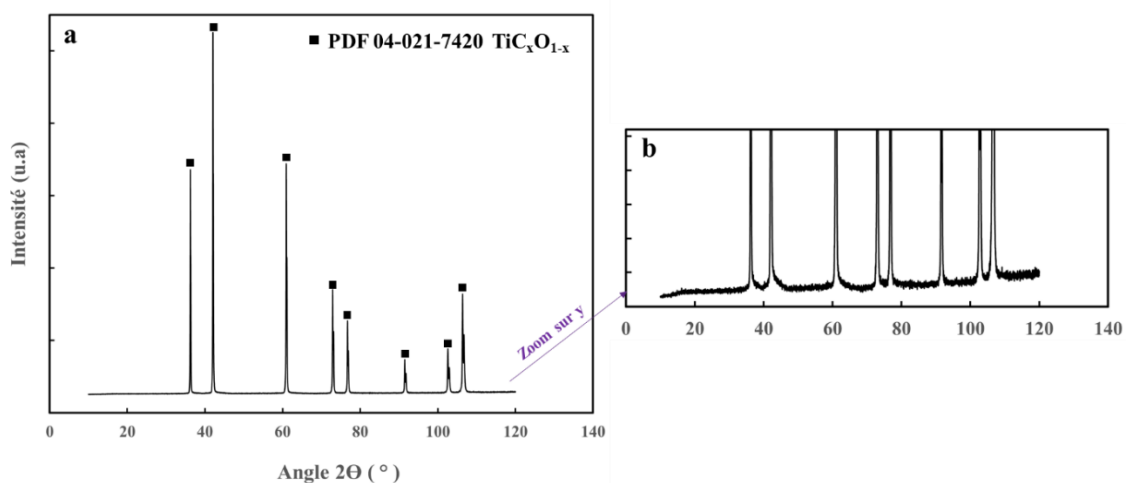


Figure III-9 : diagramme de diffraction des rayons X du produit de carboréduction synthétisé à 1600 °C pendant 4h dans le réacteur VAS, a : diagramme complet et b : zoom sur l'axe y.

La valeur du paramètre de maille de l'oxycarbure de titane a été déterminée avec précision par affinement Rietveld. Ce type d'affinement nécessite la connaissance des phases présentes dans l'échantillon et des groupes d'espaces qui leur sont associés. Les poudres de  $TiC_xO_{1-x}$  (obtenues à 1500 °C et 1600 °C) ont été mélangées à de la poudre d'alumine (sous sa forme corindon) qui a été utilisée ici comme standard interne. Les analyses Rietveld ont été réalisées avec le logiciel TOPAS à partir des diagrammes de diffraction des rayons X du mélange  $TiC_xO_{1-x}$  et  $Al_2O_3$ .

Le paramètre de maille de la phase oxycarbure de titane évolue selon une loi de Vegard. Cette évolution a été définie dans la thèse de F. Réjasse [126] (voir figure III-4). A partir des points de la figure III-4, il est possible d'attribuer à la loi de Vegard (à 1500 et 1600°C) l'équation d'une droite de la forme :  $y = 0,1882x + 4,2029$  (voir figure III-10).

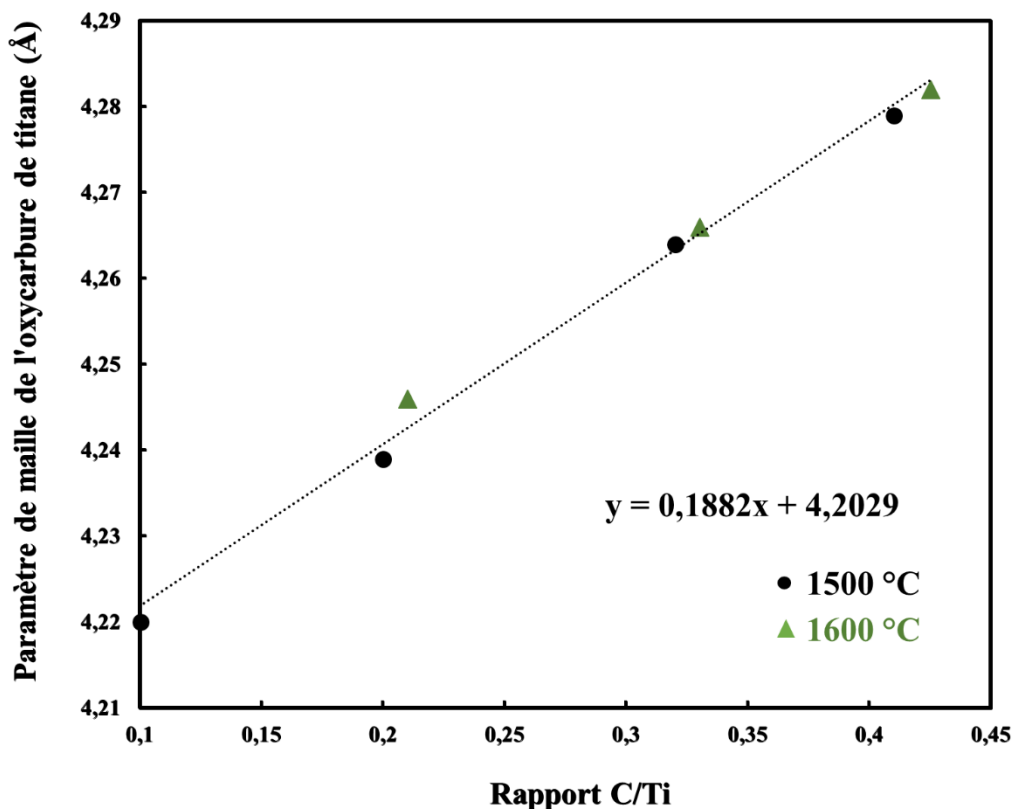


Figure III-10 : évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de titane en fonction des rapports C/Ti recalculés à 1500 °C et 1600 °C à partir des valeurs présentées par F. Réjasse [126] et la loi de Vegard correspondante en pointillées.

Les valeurs du paramètre de maille obtenu de l'oxycarbure de titane à 1500 °C et 1600 °C sont données dans le tableau III-3. Le rapport de composition C/Ti est calculé à partir de la loi de Vegard. Le facteur de fiabilité  $R_{exp}$  est faible pour chaque affinement Rietveld ce qui permet d'avoir une bonne confiance dans résultats des différents calculs menés.

Tableau III-3 : paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld en fonction des températures de synthèse.

| Echantillon   | Paramètre de maille $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$<br>(Å) | Rapport C/Ti<br>calculé | $R_{\text{exp}}$ |
|---|---|-------------------------|------------------|
| $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ (1500 °C) +<br>$\text{Al}_2\text{O}_3$ | 4,30225 (2)   | 0,528                   | 3,37             |
| $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ (1600 °C) +<br>$\text{Al}_2\text{O}_3$ | 4,30434 (3)   | 0,540                   | 3,79             |

D'après le tableau, les poudres d'oxycarbure de titane synthétisées à 1500 °C ont une stœchiométrie  $\text{TiC}_{0,53}\text{O}_{0,47}$  et  $\text{TiC}_{0,54}\text{O}_{0,46}$  pour celles élaborées à 1600 °C. Par conséquent, afin de se rapprocher de la phase d'oxycarbure de titane souhaitée ( $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ ), les conditions de synthèse adoptées ont été ajustées : i) cycle de carboréduction du dioxyde de titane à 1500 °C pendant 4h ; ii) suivie par un traitement de recuit identique au premier.

### b. Caractérisation morphologique par MEB

Les poudres d'oxycarbure de titane synthétisées par réduction carbothermique et recuites, pour certaines, à 1400 °C, 1500 °C et 1600 °C ont été observées par microscopie électronique à balayage. Afin d'identifier une éventuelle évolution de la taille des particules constitutives des échantillons, toutes les observations présentées dans cette partie ont été conduites au même grandissement. L'analyse révèle la présence de particules de formes arrondies. A l'aide du logiciel de traitement et d'analyse d'image ImageJ, les tailles moyennes des grains ont été déterminées sur la base de mesures réalisées sur une centaine de particules et à partir de plusieurs micrographies MEB. Ces données ont permis à construire les histogrammes correspondants qui révèlent les distributions granulométriques. La figure III-11 présente les résultats des observations MEB des poudres d'oxycarbure de titane synthétisées à 1400 (figure III-11. A), 1500 (figure III-11. B) et 1600 °C (figure III-11. C) par carboréduction et traitement de recuit.

L'étude de la distribution de la taille des particules, de la poudre d'oxycarbure de titane produite à 1400 °C, montre qu'elle s'étale entre 300 nm et 700 nm.

Les observations MEB de la poudre d'oxycarbure de titane élaborée à 1500 °C révèlent que la taille moyenne des particules est comprise entre 500 nm et 1,2 µm de diamètre et est supérieure à la taille des cristallites obtenues à 1400 °C. Le grossissement granulaire observé est lié aux traitements thermiques successifs effectués à une température plus élevée de 100 °C (1500 °C au lieu de 1400 °C).

La morphologie de la poudre de  $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$  obtenue à 1600 °C révèle l'existence d'un pré-frittage des particules. La distribution granulométrique du produit est bimodale et varie de 600 nm à 1,2 µm, ce qui signifie que l'échantillon n'est pas homogène et présente deux populations de particules.

Dans la suite de ce manuscrit, la température de carboréduction de 1600°C ne sera pas retenue. En effet, des traces de suie à la surface du creuset en carbone vitreux ont été observée traduisant probablement un début de décomposition de la phase oxycarbure de titane à cette température.

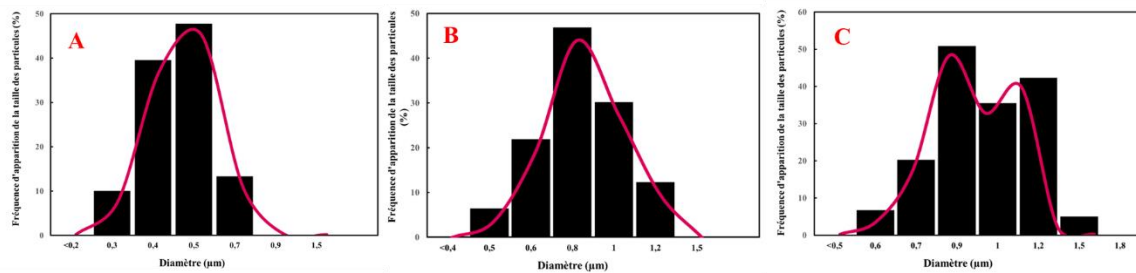
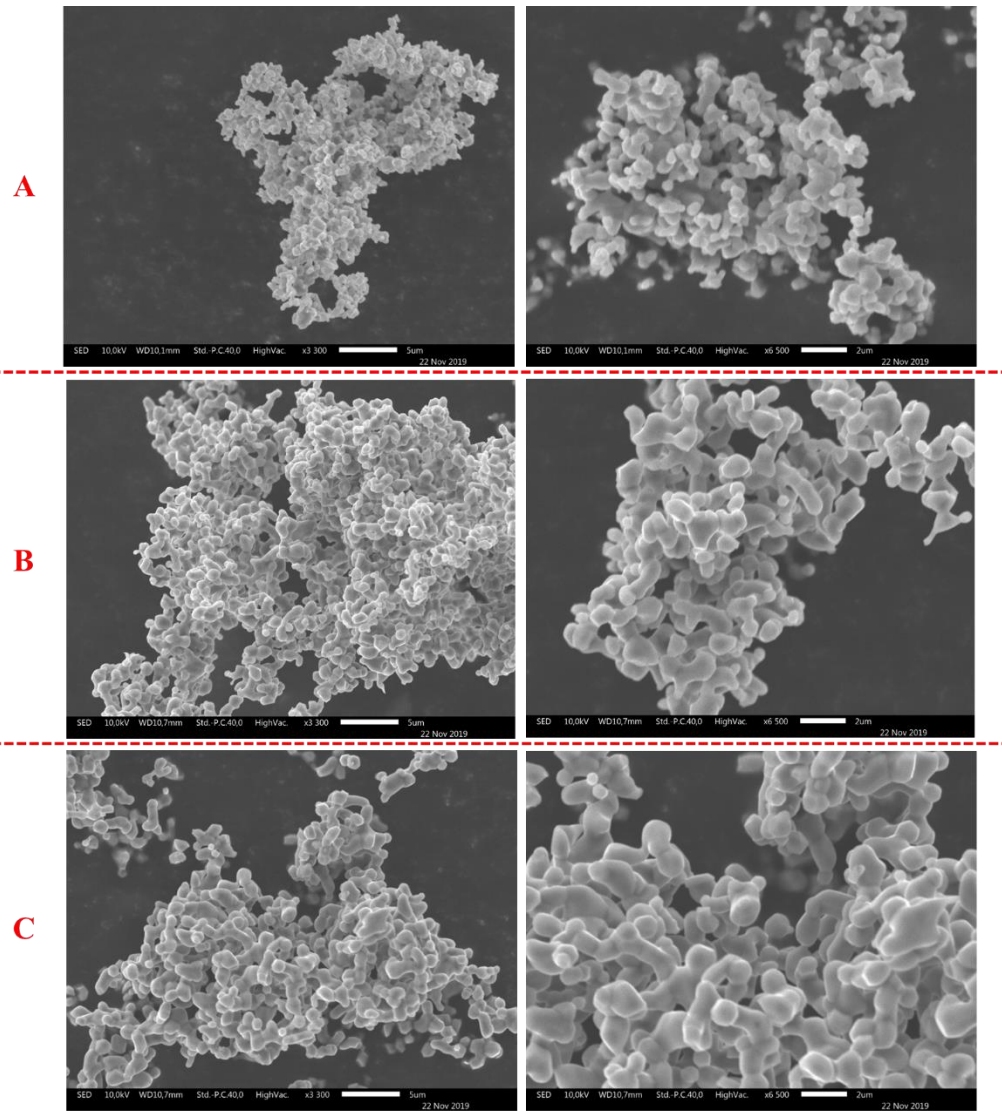


Figure III-11 : micrographies MEB à différents grossissements, images de gauche :  $\times 3300$  et images de droite :  $\times 6500$ , de poudres d'oxyde de titane produites à différentes températures de carboréduction, A : 1400 °C, B : 1500 °C et C : 1600 °C. En dessous leurs distributions granulométriques associées présentées sous forme d'histogrammes.

### III.3. Frittage SPS des poudres d'oxycarbure de titane

Pour que la dissolution du matériau d'anode soit uniforme, il est important d'avoir un matériau dense afin d'éviter la pénétration du sel fondu dans le cœur de l'anode, ce qui peut entraîner un déchaussement des grains puis, une perte de matière. La mise en forme et la densification des matériaux d'anode ont été réalisées par Spark Plasma Sintering (SPS) aussi appelé frittage « flash ». Le frittage « flash » a été utilisé car il permet d'accélérer les cinétiques de densification en utilisant des cycles courts ce qui rend possible l'obtention des céramiques très denses [133] et limite certaines modifications microstructurales comme l'augmentation de la taille des grains [134]. Le schéma et le principe du frittage SPS sont présentés dans le chapitre 2.

La poudre d'oxycarbure de titane a été positionnée dans un outillage en graphite, composé d'une matrice et de deux pistons, préalablement recouvert d'un film de graphite appelé papyex. Ce dernier a été utilisé pour faciliter le déplacement des pistons pendant le phénomène de densification et le démoulage des échantillons après frittage. Le système de matriçage a été entouré d'une chemise en feutre de carbone afin de limiter les pertes radiatives et réduire de façon significative le gradient thermique à l'intérieur de l'échantillon pendant le frittage [135]. Une ouverture est ménagée dans le feutre de carbone pour permettre la mesure de la température à la surface de la matrice et donc la régulation de la température du dispositif instrumental utilisé. La mesure est effectuée à l'aide d'un pyromètre infrarouge dirigé sur un trou de 3 mm placé au milieu de l'ouverture du feutre (comme montré sur la figure III-12). La matrice a ensuite été placée dans l'enceinte SPS entre les deux entretoises (couramment appelées « spacers ») qui vont permettre de concentrer le courant délivré par les électrodes et également d'appliquer la pression sur le matériau à fritter.

Deux matrices de diamètres différents (20 millimètres et 40 millimètres) ont été utilisées pour façonner les matériaux d'anode de  $TiC_xO_{1-x}$ . Expérimentalement, 4 et 33 grammes de poudres ont été utilisés pour produire deux pastilles de tailles différentes : 20 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur (avec la petite matrice) et 40 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur (avec la grande matrice).

La densification des matériaux a été réalisée sous vide. Une pression de 100 MPa a été appliquée sur l'échantillon à partir de la température ambiante et maintenue tout au long du cycle. La température de frittage a été fixée à 1650 °C pour la petite matrice et 1550 °C pour la plus grande et a été appliquée pendant un temps de palier de 5 minutes. La différence de température entre les deux tailles de matrice repose sur une estimation des gradients thermiques qui varient selon le dimensionnement de l'outillage. Antou *et al.* [136] ont étudié le

frittage SPS d'une poudre d'alumine de grande dimension (diamètre supérieur à 50 mm) et ont montré que les gradients de densité sont principalement liés aux gradients de température. Selon ces auteurs, l'obtention d'une pastille de grande taille avec une microstructure fine et homogène nécessite le contrôle du gradient de température.

Le temps de refroidissement des pastilles de  $TiC_xO_{1-x}$  était de 15 min pour la pastille de 20 mm de diamètre et de 40 min pour celle de 40 mm de diamètre.

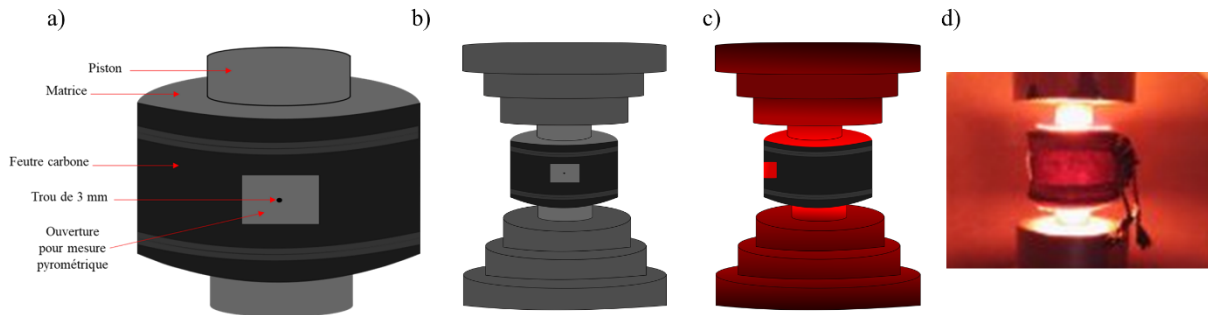


Figure III-12 : schéma de la matrice de graphite a) entourée de la chemise en feutre de carbone, b) placée entre les spacers, c) et d) respectivement schéma et photographie à haute température.

Tableau III-4 : conditions de frittage de la poudre d'oxycarbure de titane en fonction des dimensions souhaitées de la pastille

| Matrice   | Conditions de frittage |              |                       |                                | Pastille produite |                |
|---|------------------------|--------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------|----------------|
|   | Température (°C)       | Charge (MPa) | Temps de palier (min) | Temps de refroidissement (min) | Diamètre (cm)     | Épaisseur (cm) |
| $\varnothing_{\text{intérieur}} = 2 \text{ cm}$ | 1650                   | 100          | 5                     | 15                             | 2                 | 0,3            |
| $\varnothing_{\text{intérieur}} = 4 \text{ cm}$ | 1550                   | 100          | 5                     | 40                             | 4                 | 0,5            |

Par la suite, les pastilles d'oxycarbure de titane ont été pré-polies mécaniquement sous eau, à l'aide d'un disque magnétique MD-System 120 pour retirer la couche de papyex présente sur les surfaces et les bords des pastilles. Elles ont ensuite été découpées sous eau, à l'aide d'une scie à fil diamanté d'environ 250 micromètres d'épaisseur pour obtenir des barreaux qui serviront d'anode pour les expériences électrochimiques. La figure III-13 montre des photographies de la pastille de  $TiC_xO_{1-x}$  avant, après le polissage et la découpe.

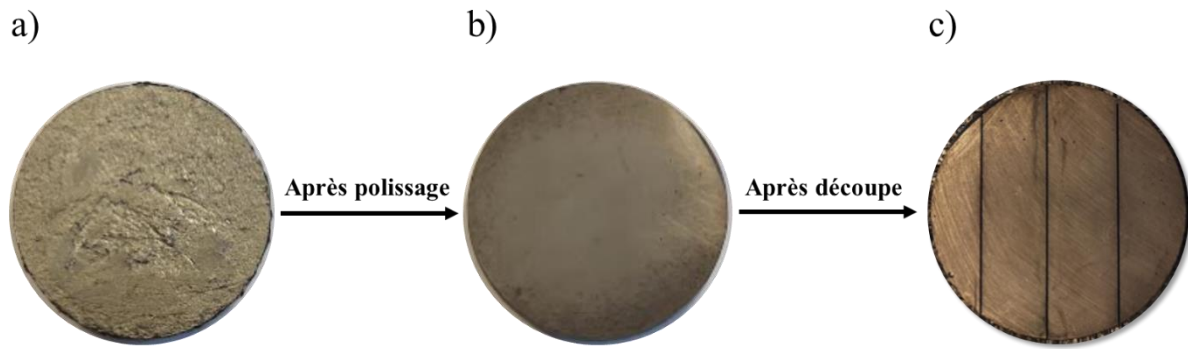


Figure III-13 : pastilles d'oxycarbure de titane frittées par SPS a) avant polissage : présence de papier graphite et b) après polissage et c) pastille découpée.

### III.3.1. Détermination de la densité relative des pastilles produites

Les densités relatives  $\rho$  des échantillons après frittage SPS sont obtenues par mesure de la poussée d'Archimède (ou poussée hydrostatique). Le taux de densification est défini à partir du calcul du rapport entre la masse volumique apparente et la masse volumique théorique de l'oxycarbure de titane. L'équation permettant de déterminer la densité relative est présentée au chapitre 2 (équation II. 6). La masse volumique utilisée pour les calculs est la valeur cristallographique de  $5,216 \text{ g.cm}^{-3}$  (fiche PDF 04-021-7420). Le tableau III-5 suivant présente les densités relatives des échantillons en fonction de la taille des pastilles et des conditions de synthèse et de frittage.

Tableau III-5 : densités relatives des pastilles de  $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$  frittées en fonction des températures de synthèse et de frittage.

| Pastille $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$                            | Température de synthèse (°C) | Température de frittage (°C) | Densité relative (%) | Porosité ouverte (%) |
|--|------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|
| Petite<br>( $\varnothing = 20 \text{ mm}$ , $e = 3 \text{ mm}$ ) | 1500                         | 1650                         | 96                   | 0,17                 |
|  | 1600                         |                              | 96                   | 0,11                 |
| Grande<br>( $\varnothing = 40 \text{ mm}$ , $e = 5 \text{ mm}$ ) | 1500                         | 1550                         | 93                   | 0,7                  |

Les valeurs de densité relative des frittés sont comprises entre 93 (après frittage à  $1550^\circ\text{C}$ ) et 96% (après frittage à  $1650^\circ\text{C}$ ). Elles traduisent l'obtention d'échantillons denses dont la porosité résiduelle est essentiellement fermée ce qui est conforme aux attentes pour les essais électrochimiques.

### III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X des pastilles

A l'issue des tests de frittage, une analyse par DRX a été réalisée sur les pastilles pré-polies (papier papyex retiré). La figure III-14 présente les clichés RX des poudres et des pastilles d'oxycarbure de titane obtenues à différentes températures de synthèse et de frittage. Leur indexation montre la seule présence de l'oxycarbure de titane. En effet, le carbone graphite présent dans certains diagrammes DRX provient du film de graphite utilisé lors du frittage qui n'a pas totalement été retiré lors de l'étape de polissage.

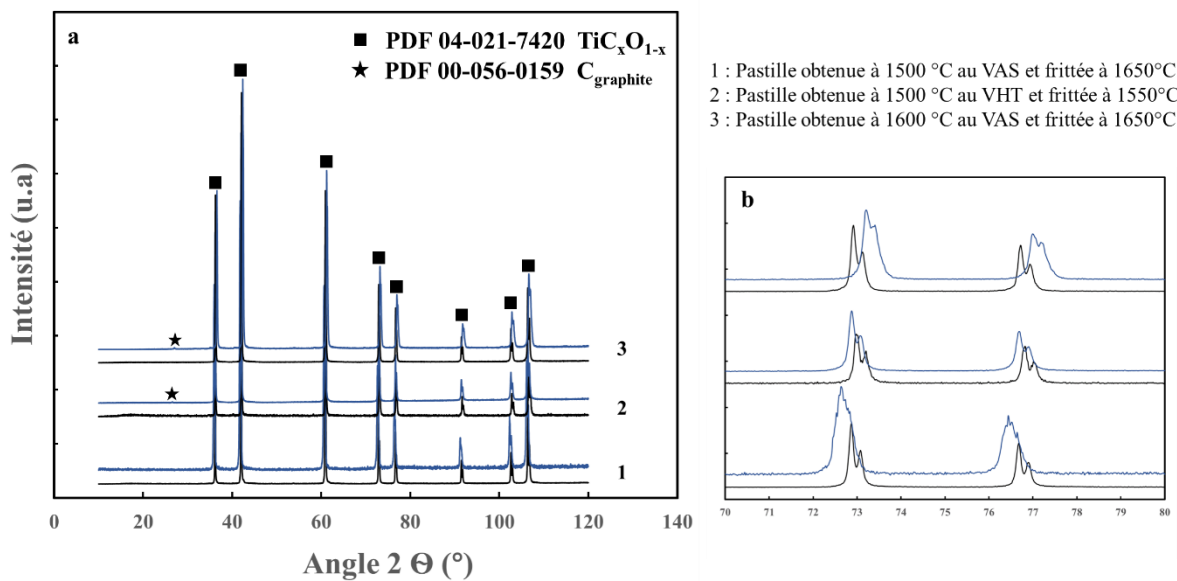


Figure III-14 : diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de  $Ti_xO_{1-x}$ , en noir : diagrammes de DRX des poudres de  $Ti_xO_{1-x}$  synthétisées et en bleu : des pastilles de  $Ti_xO_{1-x}$  frittées, a : diagrammes complets et b : zoom sur l'axe x.

Le décalage des pics observé dans la figure III-14.b peut être : soit un décalage lié à l'appareillage et au positionnement de l'échantillon, soit un décalage systématique de la phase  $Ti_xO_{1-x}$ . Pour vérifier cela, la pastille d'oxycarbure de titane a été broyée à l'aide d'un mortier en agate et caractérisée par DRX une seconde fois. Il est important de noter que l'oxycarbure de titane est un matériau très dur, son broyage manuel est délicat. En effet, au cours du broyage, le mortier en agate a été endommagé et la poudre d'oxycarbure de titane a donc été contaminée par des traces de  $SiO_2$  provenant du mortier (voir figure III-15).

La pastille d'oxycarbure de titane synthétisée par carboréduction à 1500 °C pendant 4 heures suivie d'un recuit identique au premier traitement thermique et frittée à 1650 °C pendant 5 minutes a été broyée et caractérisée par diffraction des rayons X (voir figure III-15).



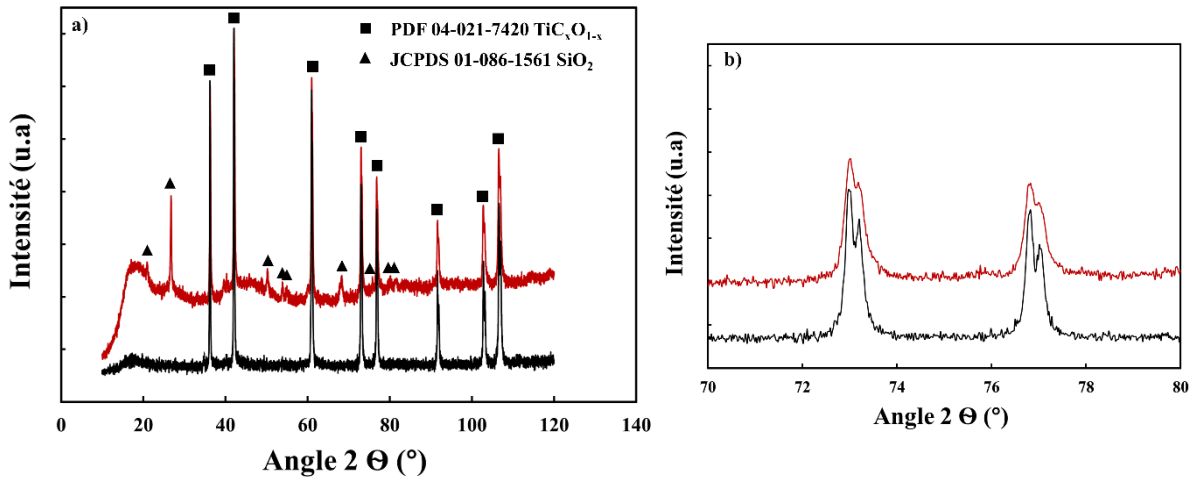


Figure III-15 : diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre d'oxycarbure de titane en noir et de sa pastille broyée obtenue par frittage en rouge, a) diagrammes complets et b) zoom sur l'axe x pour examiner le décalage angulaire.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la pastille de  $TiC_xO_{1-x}$  broyée ne présente aucun décalage de la position des pics par rapport à la poudre correspondante avant frittage (figure III-15.b). Ce constat permet de conclure que le décalage observé précédemment (Fig. III-14.b), est dû à une différence de hauteur entre l'échantillon et la surface du porte-échantillon. En conséquence, aucune évolution de la composition chimique de la phase  $TiC_xO_{1-x}$  n'est constatée pendant le frittage SPS.

### III.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des pastilles

Des observations MEB des frittés ont été réalisées sur des fractures. Les résultats présentés ci-dessous sont portés en fonction des températures de synthèse. Les tailles des grains ont été déterminées à l'aide du logiciel ImageJ sur la base de mesures de diamètre moyen pour une centaine de grains et en utilisant des micrographies MEB (figure III-16) pour chaque échantillon. Les résultats obtenus sont présentés sous la forme d'histogrammes (figure III-16) qui donnent accès aux distributions de tailles de grains.

Pour la pastille frittée à 1650 °C, préparée à partir d'une poudre d'oxycarbure de titane obtenue par carboréduction à 1500 °C et recuite pendant 4 heures à cette température, la distribution granulométrique s'étale entre 3 et 9  $\mu m$ .

La distribution des tailles des grains de l'oxycarbure de titane synthétisé par carboréduction à 1600 °C pendant 4 heures et fritté à 1650 °C pendant un temps de palier de 5 minutes est étalée entre 4 et 12  $\mu m$ .

Ces résultats montrent une croissance granulaire après le frittage causée par une température de frittage élevée (1650 °C). Néanmoins, la distribution granulométrique reste étroite pour

l'échantillon synthétisé à 1500 °C et bimodale pour celui obtenu à 1600 °C (comme avant frittage) en fin de cycle. Cela signifie que le déplacement simultané des joints de grains et des pores assure une croissance granulaire normale après le frittage SPS, dans la mesure où tous les grains se développent à la même vitesse.

Les images MEB de la figure III-16. C, montrent que la microstructure du fritté d'oxycarbure de titane produit à 1600 °C est parsemée de pores aux formes régulières (plutôt sphériques) et de petites tailles. Plus particulièrement, cette porosité semble piégée au cœur de la particule. Ces observations semblent traduire l'apparition d'un phénomène de croissance exagérée des grains accompagnée potentiellement d'un départ d'espèces carbonées. Il est possible en effet d'associer cette porosité résiduelle à la présence de suie sur les parois du creuset en carbone vitreux.

Par rapport à la pastille de  $TiC_xO_{1-x}$  synthétisée à 1500 °C, la pastille produite à 1600 °C a donc une granulométrie moyenne plus importante et contient de la porosité fermée.

Sur la base de l'ensemble de ces résultats, les conditions de synthèse et de frittage SPS de l'oxycarbure de titane retenues sont donc : i) un cycle thermique de carboréduction d'un mélange stœchiométrique  $TiO_2/C$  à 1500 °C pendant 4 heures suivie d'un recuit identique au premier traitement thermique ; d'un cycle thermomécanique de frittage SPS à 1650 °C pendant un temps de palier de 5 min.

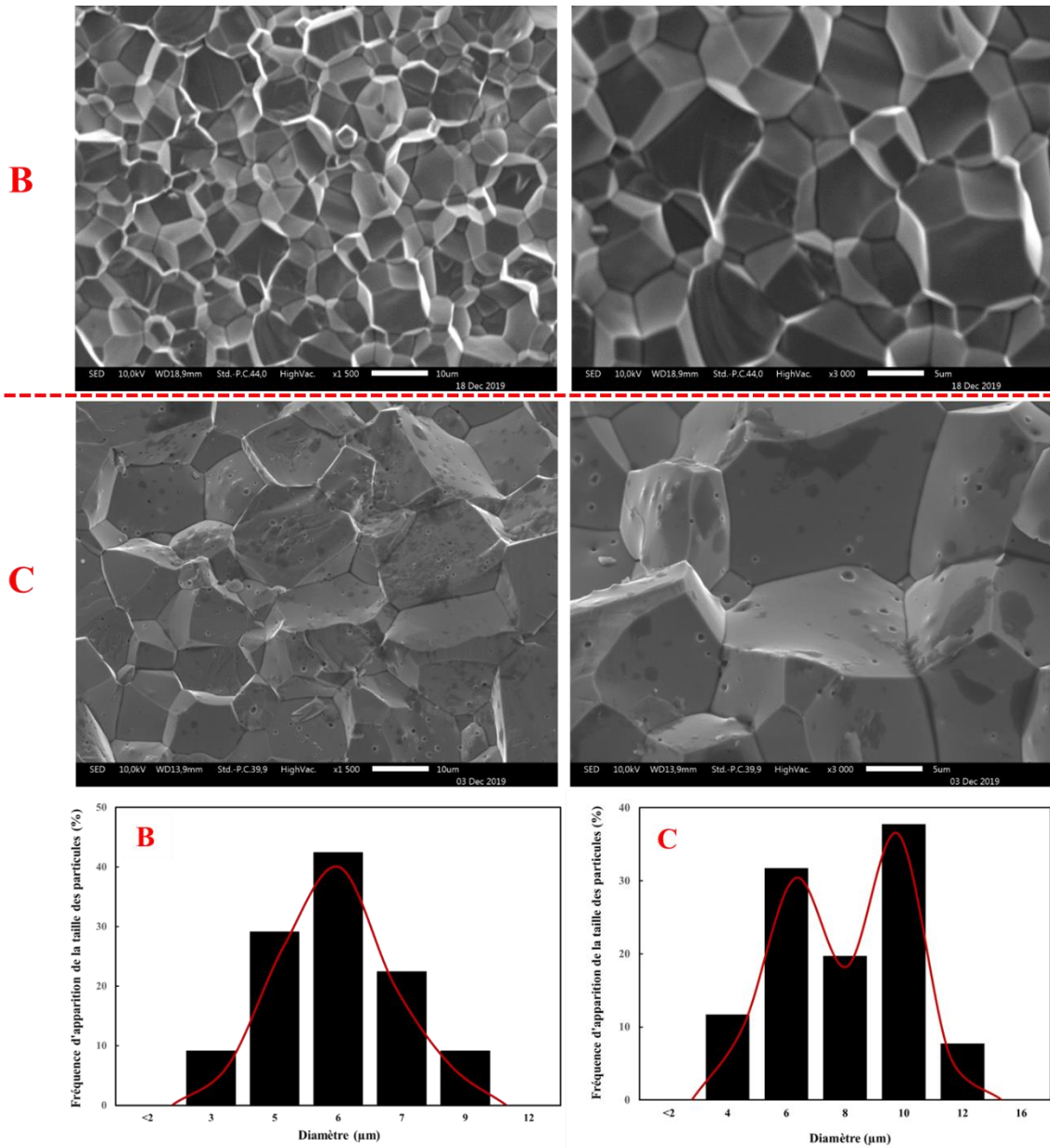


Figure III-16 : micrographies MEB à différents grossissements, a :  $\times 1500$  et b :  $\times 3000$ , de la fracture de pastilles d'oxycarbure de titane synthétisées à B :  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  et C :  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 4 heures (carboréduction et recuit) et frittées à  $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 5 minutes. En-dessous leurs distributions granulométriques associées présentées sous forme d'histogrammes.

### III.4. Conclusion du chapitre III

La synthèse de l'oxycarbure de titane a été réalisée en s'appuyant sur la réduction carbothermique du dioxyde de titane en présence de noir de fumée. Cette réaction a été étudiée à différentes températures (1400, 1500 et 1600 °C) pour une durée de traitement isotherme de 4 heures. Un traitement de recuit identique au premier a été nécessaire pour que certains échantillons atteignent l'équilibre thermodynamique.

A 1400 °C, l'obtention d'une phase pure d'oxycarbure de titane n'a pas été possible même après deux traitements thermiques. L'analyse DRX des deux produits de la carboréduction et de recuit a montré la présence de deux phases : une phase majoritaire attribuée à l'oxycarbure de titane et une autre plus minoritaire correspondant à une phase de Magnéli de type  $Ti_2O_3$ .

A 1500 °C, le produit du premier cycle de carboréduction n'était pas pur. En effet, une phase intermédiaire attribuée à  $Ti_2O_3$  a été identifiée en coexistence avec une phase oxycarbure de titane riche en carbone. Un second traitement thermique a donc été nécessaire pour éliminer complètement le sous oxyde présent dans le produit de la carboréduction.

A 1600 °C, la phase d'oxycarbure de titane a été atteinte directement après le premier traitement thermique. Cependant, le problème de dégazage observé sur certains échantillons traités à 1600 °C a conduit à ne pas conserver cette température afin de ne pas favoriser la décomposition thermique de l'oxycarbure de titane.

La mise en forme des matériaux d'anode a été réalisée par frittage SPS. L'analyse par diffraction des rayons X des pastilles obtenues après frittage ne montre aucune modification dans la composition chimique de l'oxycarbure de titane, les raies de  $TiC_xO_{1-x}$  avant et après frittage ayant la même position. L'observation de la microstructure des pastilles de  $TiC_xO_{1-x}$  montre que le frittage a entraîné une augmentation de la taille des grains.

Après l'optimisation des paramètres de synthèse et de frittage sur les petites pastilles, d'autres pastilles de plus grande dimension ont été fabriquées pour les expériences d'électro-dissolution en milieu sel fondu et ont nécessité l'ajustement de certains paramètres de synthèse et de mise en forme.

Les conditions de synthèse ainsi retenues sont présentées dans la figure (III- 17).

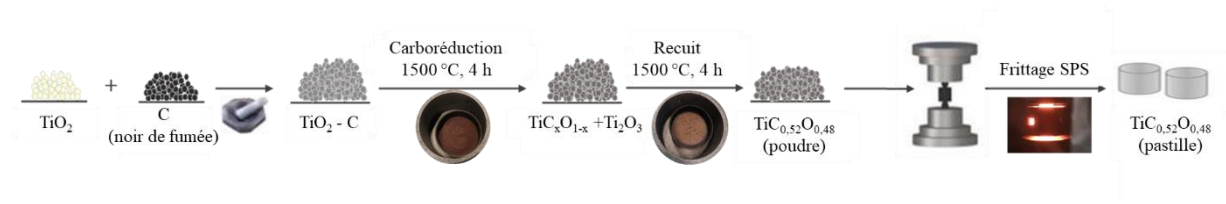


Figure III-17 : schéma résumé du processus de synthèse et de mise en forme de l'anode en oxycarbure de titane.

## Chapitre IV. Comportement électrochimique des ions titane en milieux sels fondus

Les principaux obstacles au développement réussi d'une voie électrochimique pour la production de titane métallique dans les chlorures fondus sont associés à l'existence de différents degrés d'oxydation du titane ( $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$  et  $Ti^0$ ) [137],[138]. Ces multiples degrés d'oxydation conduisent à des réactions de médiamutation qui donnent lieu à des pertes importantes de rendement faradique et donc à des difficultés de récupération quantitative du titane métallique par électrolyse [139]. Les réactions de médiamutation, existant entre le titane métallique et ses trois espèces ioniques,  $Ti^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ , sont exprimés par les équations suivantes [140],[141]:



Ce chapitre débutera par une revue bibliographique des travaux antérieurs sur le comportement électrochimique des ions titane en milieu salin. Divers types d'électrolytes à base de sels fondus ont été testés et proposés, notamment des électrolytes de chlorure, de fluorure et des électrolytes mixtes chloro-fluorés.

L'objectif principal de ce chapitre est l'optimisation d'une composition saline permettant de limiter le nombre de degrés d'oxydation stables du titane en solution. L'étude du mécanisme de réduction des ions titane a été réalisée dans deux milieux salins différents : un milieu chloré avec ajout d'ions fluorures et un milieu riche en ions fluorures, un chlorofluoré. Il s'agit donc d'étudier l'influence du rapport F/Ti sur la stabilité des espèces de titane en solution.

### IV.1. Antécédents bibliographiques sur la réduction des ions titane en milieu de sels fondus

#### IV.1.1. Réduction en milieu chlorures fondus

Plusieurs auteurs ont étudié le comportement des ions titane en milieu chlorure. Haarberg *et al.* [142] ont étudié le comportement des ions titane dans les deux sels fondus : LiCl-KCl et NaCl-KCl. Le trichlorure de titane ( $TiCl_3$ ) a été utilisé dans cette étude comme soluté. Il est réduit en  $TiCl_2$  par une plaque de titane selon l'équation IV-3). Cet équilibre réactionnel s'établit après deux jours de contact entre  $TiCl_3$  et le titane métallique.



Les voltammogrammes obtenus dans ces deux solvants sont présentés dans la figure IV-1 :

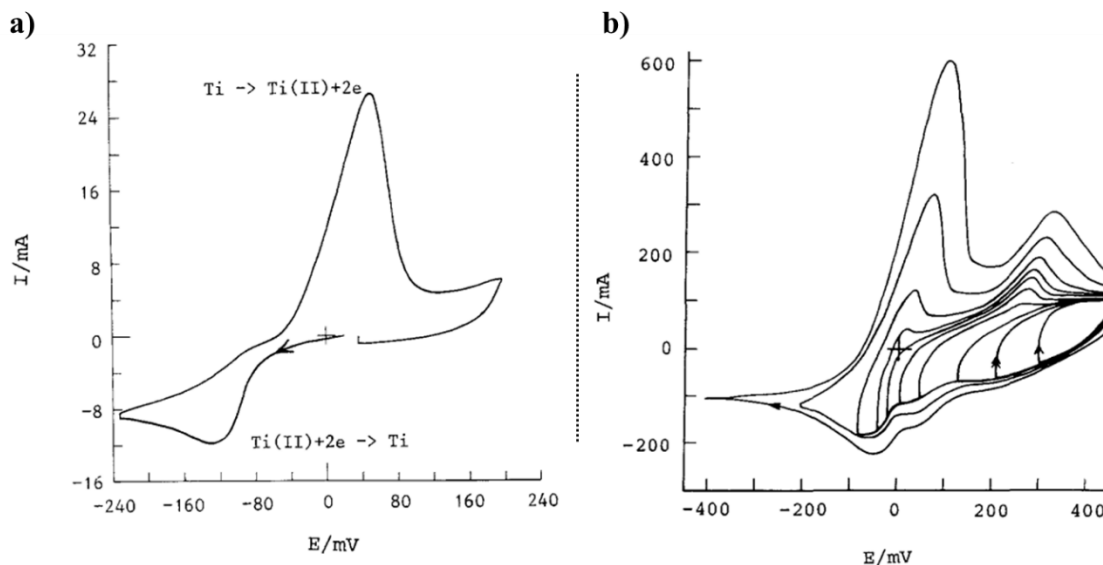


Figure IV-1 : voltammogrammes cycliques des systèmes étudiés a) : LiCl-KCl-TiCl<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup>) tracé à une vitesse de balayage de 10 mV.s<sup>-1</sup> à 455 °C et b) : NaCl-KCl-TiCl<sub>2</sub> (2,9.10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup>) obtenus à une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup> à 733 °C [143].

La figure IV-1.a) obtenue dans le système LiCl-KCl-TiCl<sub>2</sub>, montre l'existence d'un pic de réduction attribué par les auteurs à la transition de Ti<sup>2+</sup>/Ti<sup>0</sup>. En oxydation, Ti<sup>0</sup> qui s'oxyde en Ti<sup>2+</sup>. La figure IV-1.b) obtenue dans le système NaCl-KCl-TiCl<sub>2</sub>, révèle la présence de deux pics de réduction attribués à Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>2+</sup> et Ti<sup>2+</sup>/Ti<sup>0</sup> et deux pics en oxydation, l'un attribué au Ti<sup>0</sup> qui s'oxyde en Ti<sup>2+</sup> et l'autre au Ti<sup>2+</sup> qui s'oxyde en Ti<sup>3+</sup>.

Le coefficient de diffusion dans l'eutectique LiCl-KCl a été déterminé sur une plage de température allant de 450 à 650 °C. Il a été constaté que le coefficient de diffusion augmente avec la température. En effet, sa valeur varie de 1,10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 450 °C à 3,5.10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 650 °C.

Haarberg *et al.* ont également montré que les rendements faradiques obtenus après électrolyse dans ces milieux salins sont faibles et ne dépassent généralement pas 35 %. Cette faible valeur peut s'expliquer par la perte de particules métalliques de la cathode, par une mauvaise adhérence du dépôt au substrat, ou encore par la réaction de médiamutation (IV.2).

A partir de différentes techniques électrochimiques (voltammétrie cyclique et à vague carrée), il a été montré par Song *et al.* [143] que la réduction des ions TiCl<sub>3</sub> dans les différents milieux salins fondus étudiés (LiCl, LiCl-KCl, NaCl-CsCl et CsCl) à 750 °C ne s'effectue pas de la même façon. De la même manière, ces auteurs ont révélé que la complexation du milieu a une influence sur le mécanisme de réduction des espèces présentes en solution. L'influence de la composition saline sur les potentiels de réduction des ions titane est montrée dans la

figure IV-2 sous la forme de voltammogrammes à vague carrée de  $TiCl_3$  dans les quatre milieux chlorés alcalins susmentionnés.

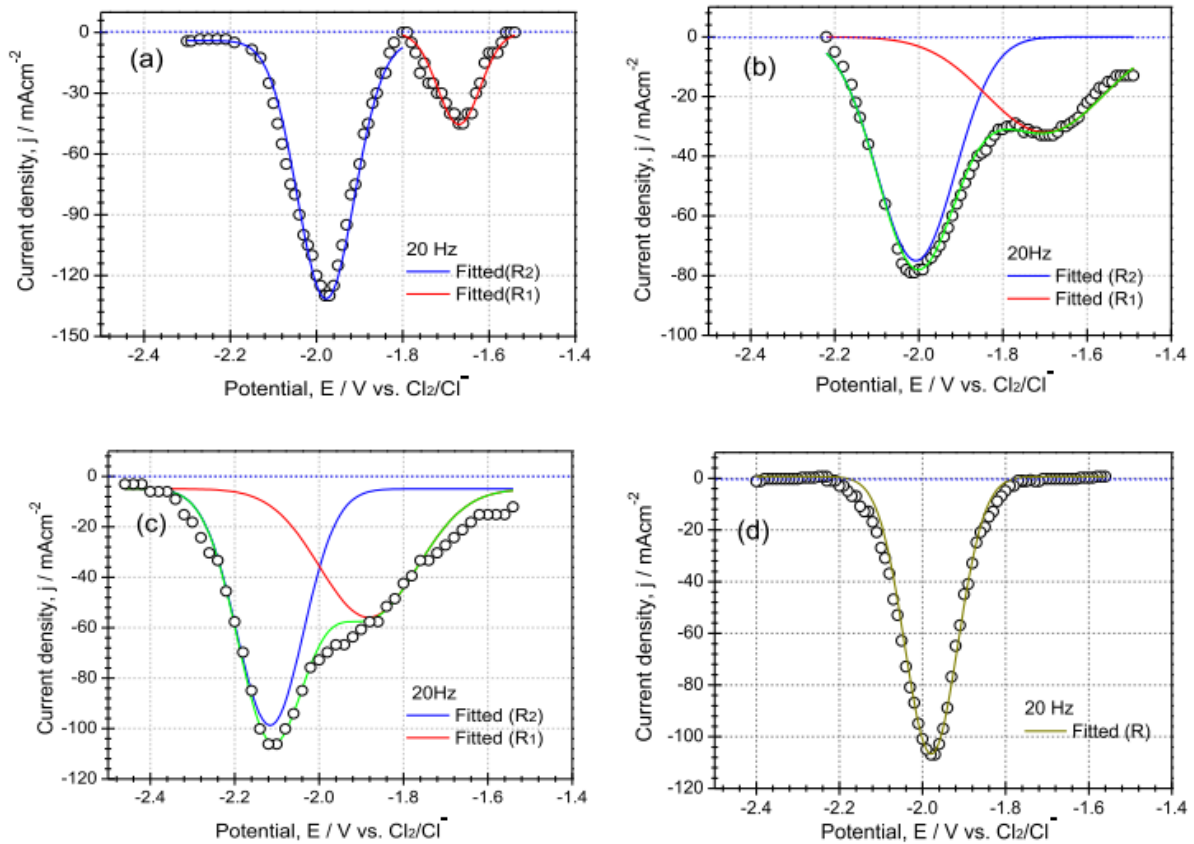


Figure IV-2 : voltammogrammes à vague carrée de  $TiCl_3$  (1,5 mM) sur une électrode en tungstène dans les solutions fondues de : (a) LiCl, (b) LiCl-KCl, (c) NaCl-CsCl et (d) CsCl [144].

Dans le cas d'une solution composée de CsCl,  $Ti^{3+}$  peut être réduit directement en  $Ti^0$  en une étape, tandis qu'un intermédiaire réactionnel  $Ti^{2+}$  apparaît avant  $Ti^0$  dans LiCl, LiCl-KCl et NaCl-CsCl. Ces auteurs considèrent que les propriétés des ions titane dans les sels fondus sont liées au pouvoir polarisant des cations qui composent le milieu salin. Le pouvoir polarisant est défini comme suit :

$$P = \sum x_i \frac{Z_i}{r_i^2} \quad (IV-4)$$

avec le suffixe i qui désigne le cation du solvant,  $Z_i$  sa charge,  $r_i$  son rayon.

Le pouvoir polarisant des cations dans les sels fondus suivants : LiCl, LiCl-KCl, NaCl-CsCl et CsCl, calculé à partir de l'équation (IV-4), est respectivement de 1,67, 1,13, 0,66 et 0,36. La diminution du pouvoir polarisant des cations du solvant de LiCl (1,67) à CsCl (0,36), rend la réduction de  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{2+}$  plus difficile et les deux vagues de réduction de  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{2+}$  et de  $Ti^{2+}$  en  $Ti^0$  se rapprochent et se chevauchent. Dans le chlorure de césium dont le pouvoir polarisant est le plus faible, un seul pic de réduction de  $Ti^{3+}$  en  $Ti^0$  est observé. La composition du solvant



semble affecter plus le potentiel de réduction de la transition  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$  que celui de la transition  $Ti^{2+}/Ti^0$ .

#### IV.1.2. Réduction en milieu chloro-fluorés fondus

Lantelme *et al.* [144] ont montré que l'ajout d'ions fluorures à une solution de chlorure, NaCl-KCl, conduit à la stabilisation des degrés d'oxydation supérieurs et induit un grand décalage négatif dans les potentiels standards des couples  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  et  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ . Il en résulte une diminution de l'influence de la réaction de médiamutation du  $Ti^{2+}$  et une amélioration de la qualité du dépôt métallique. Ces auteurs ont présenté dans une figure (figure IV-3) l'influence du rapport  $r_F = \left(\frac{NaF}{Ti^{2+}+Ti^{3+}}\right)$  sur la stabilité des espèces  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{2+}$ . Selon eux, lorsque l'électrolyte ne contient pas d'ions fluorures (sel chloré), la quantité de  $Ti^{3+}$  est faible en condition réductrice (présence de titane métallique). En revanche, une valeur de  $r_F$  de 6 dans l'électrolyte (préparé à partir de  $K_2TiF_6$ ), permet d'avoir majoritairement  $Ti^{3+}$  sans pour autant supprimer l'existence de  $Ti^{2+}$  en présence de titane métallique.

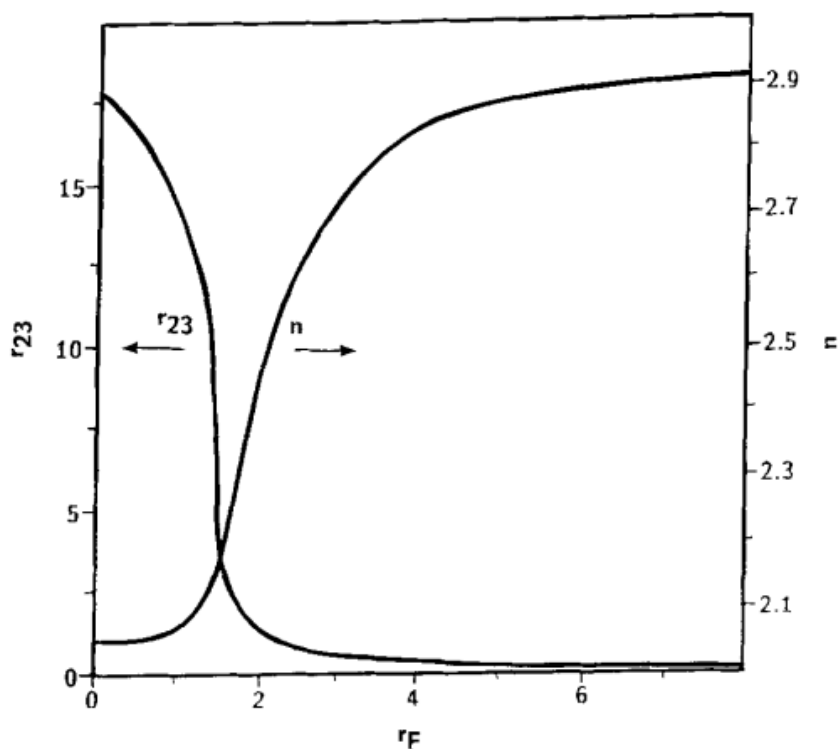


Figure IV-3 : degrés d'oxydation moyen,  $n$ , du titane dans NaCl-KCl-NaF après réaction de  $Ti^{4+}$  et le titane métallique, le rapport molaire  $r_{23} = \frac{Ti^{2+}}{Ti^{3+}}$  et  $r_F = \frac{NaF}{Ti^{2+}+Ti^{3+}}$ . Concentration totale d'ion titane = 0,2 mol.l<sup>-1</sup> [145].

Afin d'illustrer l'influence des anions fluorures sur le comportement électrochimique des ions titane en milieu sel fondu, Norikawa *et al.* [145] ont étudié la réduction des ions  $Ti^{3+}$

introduits sous forme de  $K_2TiF_6$  et réduits par une plaque de titane dans le mélange eutectique KCl-KF à 650 °C avec différentes techniques électrochimiques (voltammétrie cyclique, voltammétrie à vagues carrées). L'ensemble des résultats ont montré que les ions  $Ti^{3+}$  sont réduits en  $Ti^0$  suivant une seule étape échangeant 3 électrons.

Les mêmes auteurs ont réalisé une étude similaire dans LiCl-LiF avec l'ajout de  $Li_2TiF_6$  comme soluté [146]. Cette expérience a également été réalisée en condition réductrice. Le mécanisme de réduction des ions  $Ti^{3+}$  se produit en une seule étape avec échange de trois électrons. La comparaison des deux systèmes, KCl-KF-  $K_2TiF_6$  et LiCl-LiF-  $Li_2TiF_6$ , a montré que les potentiels des couples  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  ( $\Delta E = 1,08$  V vs  $Cl_2/Cl^-$ ) et  $Ti^{3+}/Ti^0$  ( $\Delta E = 0,98$  V vs  $Cl_2/Cl^-$ ) dans LiCl-LiF étaient plus positifs que ceux dans KCl-KF. Ces décalages de potentiel sont dus au pouvoir de polarisation des cations alcalins, qui est fortement lié au rayon du cation. En d'autres termes, les petits cations tels que  $Li^+$  ont un pouvoir de polarisation plus élevé et une forte attraction ionique vers les ions  $F^-$ , ce qui entraîne une réduction de la stabilité des fluorocomplexes de Ti.

La réduction de  $Ti^{3+}$  dans les chlorures fondus passe par la formation de  $Ti^{2+}$  qui est souvent évoqué comme responsable des mauvais rendements de récupération du titane métallique par électrolyse. La composition du mélange salin et donc le pouvoir complexant du sel ont une influence sur la stabilité du complexe de  $Ti^{3+}$  en solution et donc sur le potentiel redox de la transition  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ .

L'ajout d'ions fluorures à la solution de chlorures fondus avec un rapport F/Ti de 6 permet de limiter la formation de  $Ti^{2+}$  sans pour autant éliminer sa présence. L'utilisation de solvant chlorofluorés comme LiCl-LiF ou KCl-KF semble plus pertinente pour limiter la concentration de  $Ti^{2+}$  et minimiser la réaction de médiamutation entre  $Ti^{3+}$  et le titane métallique.

Sur la base de cette étude bibliographique, l'objectif de ce travail est d'une part, d'avoir une meilleure connaissance du mécanisme de réduction des ions titane dans différents milieux salins (chlorés et chloro-fluorés), et, d'autre part, de contribuer à l'optimisation d'une composition saline qui permettra de limiter le nombre de degrés d'oxydation stables du titane en solution. Des techniques électro-analytiques seront utilisées pour étudier le mécanisme de réduction électrochimique des ions titane, déterminer la nature des couples redox et calculer le nombre d'électrons échangés pour chacune des étapes. Cette démarche permettra *in fine* d'estimer les coefficients de diffusion des espèces en solution.

## IV.2. Comportement électrochimique des ions titane en milieu chlorure LiCl-KCl avec ajout de fluorure

### IV.2.1. Etude par voltammétrie cyclique

La figure IV-4 présente un voltammogramme cyclique des ions titane dans LiCl-KCl ainsi que celui du solvant pur. L'eutectique LiCl-KCl (59–41 mol %) fond à 353 °C. Les études électrochimiques ont été réalisées entre 450 et 550 °C.

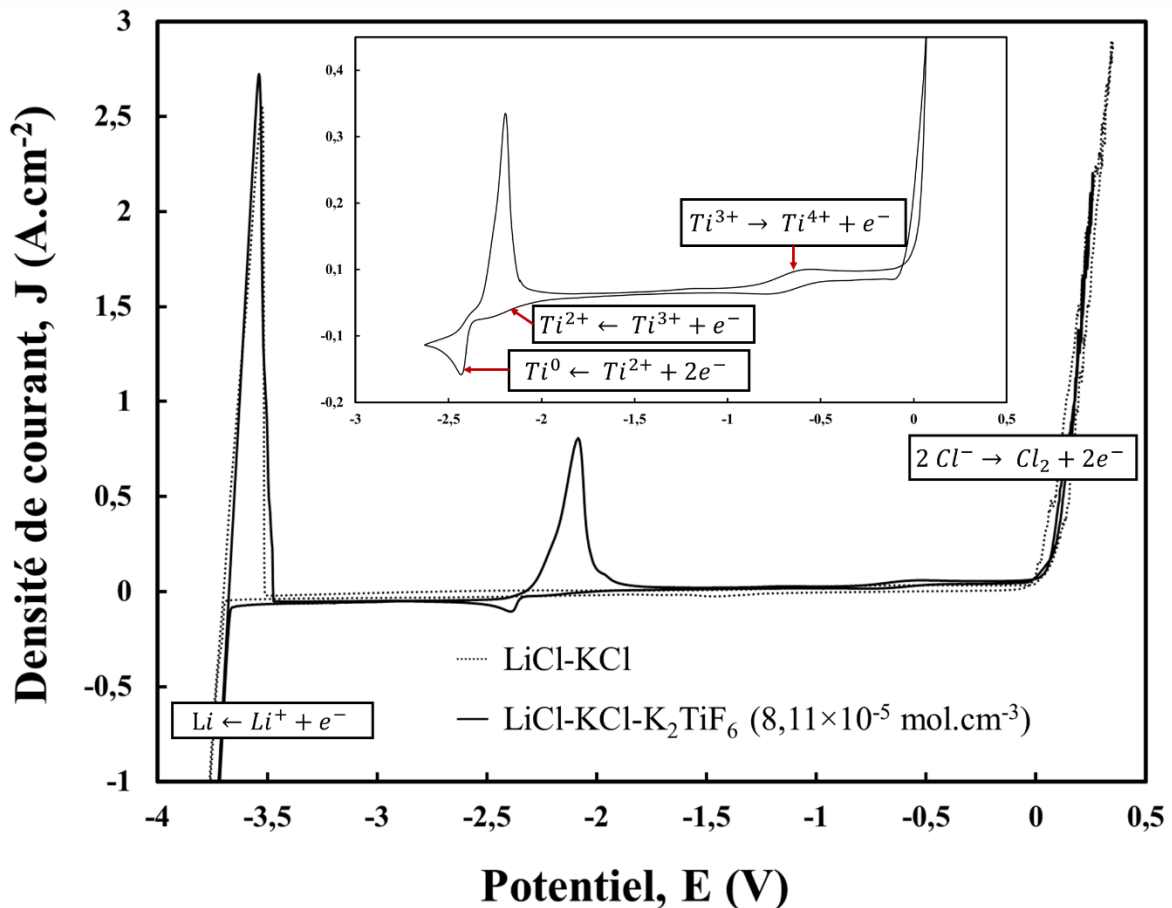


Figure IV-4 : voltammogrammes cycliques à  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  du solvant (pointillés) et du système LiCl-KCl- $\text{K}_2\text{TiF}_6$  ( $8,11 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  - 0,18 mass%,  $F/\text{Ti} = 6$ ) à 550 °C,  $E_w : W$ ,  $E_{\text{aux}} : \text{Mo}$  et  $E_{\text{ref}} : \text{Mo}$ .

Insert : voltammogramme correspondant au système étudié sans le solvant.

La fenêtre électrochimique du solvant LiCl-KCl s'étend de -3,7 à 0 V vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Elle est limitée par l'oxydation de l'ion chlorure en dichlore gazeux et par la réduction du  $\text{Li}^+$  en lithium métallique. La fenêtre d'électro-inactivité de 3,7 V vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  est cohérente avec le calcul thermodynamique. En effet, la fenêtre électrochimique de LiCl-KCl est de 3,65V vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  [147].

Les ions titane ont été introduits dans le sel fondu par ajout de  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ . Ce soluté est commercialement plus facile à obtenir que les chlorures de titane.  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  ( $\text{Ti}^{4+}$ ) est

systématiquement réduit en  $Ti^{3+}$  en phase saline, en utilisant du titane métallique pour éviter sa volatilisation.

L'ajout de  $K_2TiF_6$  et de titane métal au milieu chloré  $LiCl-KCl$  entraîne l'apparition d'un pic d'oxydation, à  $-0,4$  V vs  $Cl_2/Cl^-$ , correspondant à l'oxydation de  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{4+}$  et de deux pics de réduction, à  $-2,1$  et  $-2,36$  V vs  $Cl_2/Cl^-$ , attribués respectivement à la réduction de  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{2+}$  puis de  $Ti^{2+}$  en  $Ti^0$ . Le pic fin et dissymétrique de réoxydation du métal ( $Ti^0 \rightarrow Ti^{2+}$ ), vers  $-2,08$  V vs  $Cl_2/Cl^-$ , présente une forme caractéristique de la dissolution d'un métal déposé lors du balayage cathodique (pic de « stripping ») [148].

L'introduction de  $K_2TiF_6$  dans le sel fondu permet l'incorporation d'ions fluorure dans le milieu salin. Pour la première concentration utilisée ( $8,11 \times 10^{-5}$  mol.cm<sup>-3</sup>), le rapport F/Cl passe de 0 à 0,012.

La figure IV-5 montre le déplacement du potentiel d'équilibre lors de la réduction du  $Ti^{4+}$  par une plaque de titane. Après l'ajout du soluté  $K_2TiF_6$  dans le bain fondu de  $LiCl-KCl$ , le titane est principalement sous la forme  $Ti^{4+}$ , la réduction par la plaque de titane métallique amène rapidement le potentiel d'équilibre de la solution au milieu du pic  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  puis se déplace vers celui du couple  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ .

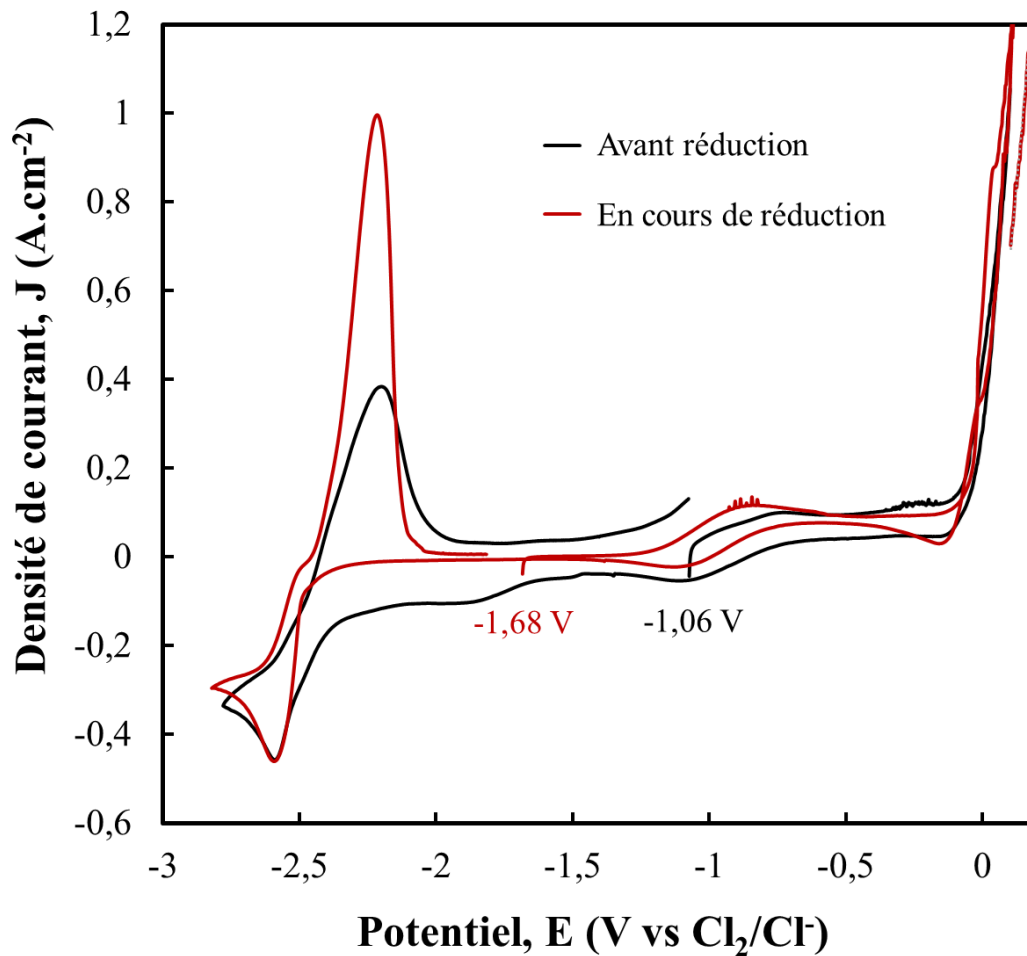
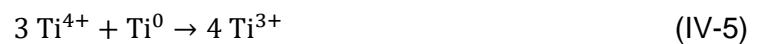


Figure IV-5: voltammogrammes cycliques à  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  du système  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  - 1 mass %,  $F/\text{Ti} = 6$ ) tracés durant le processus de réduction avec une plaque de titane à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$E_w$  : W,  $E_{\text{aux}}$  : Mo et  $E_{\text{ref}}$  : Mo.

Lorsque le potentiel d'équilibre est de  $-1,68 \text{ V vs Cl}^-/\text{Cl}_2$ , la perte de masse de la plaque déterminée par pesée est de 163 mg contre 176 mg pour la conversion complète de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  selon la réaction :



L'influence de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v$ ) sur la solution de  $\text{Ti}^{3+}$  obtenue par réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  par Ti métal a été étudiée (voir figure IV-6).

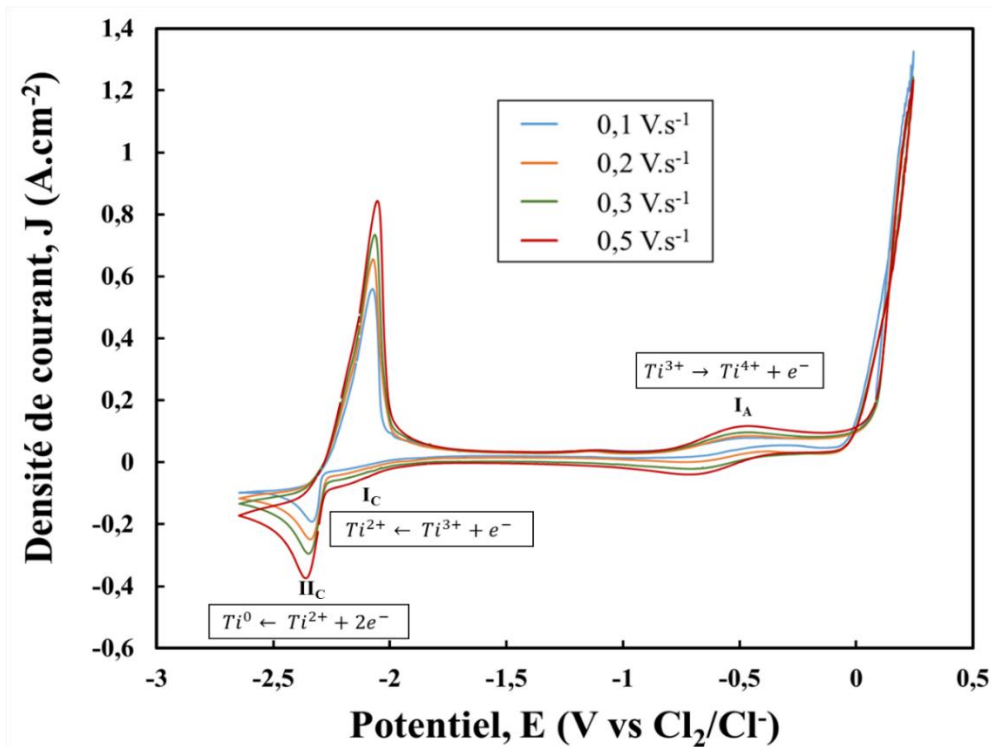


Figure IV-6 : voltammogrammes cycliques du système LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ( $1,57 \times 10^{-4}$  mol.cm<sup>-3</sup>- 0,34 mass%, F/Ti = 6) à 550 °C, à différentes vitesses de balayage. Insert : variation de la densité de courant de pic et du potentiel de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage,  $E_w$  : W,  $E_{aux}$  : Mo et  $E_{ref}$  : Mo.

La figure IV-7 montre :

- ✓ une indépendance du potentiel de pic par rapport à la vitesse de balayage pour les trois pics d'oxydoréduction I<sub>A</sub>, I<sub>C</sub> et II<sub>C</sub> ;
- ✓ une linéarité entre l'intensité de pic et la racine carrée de la vitesse de balayage, entre 0,1 à 0,5 V.s<sup>-1</sup>.
- ✓

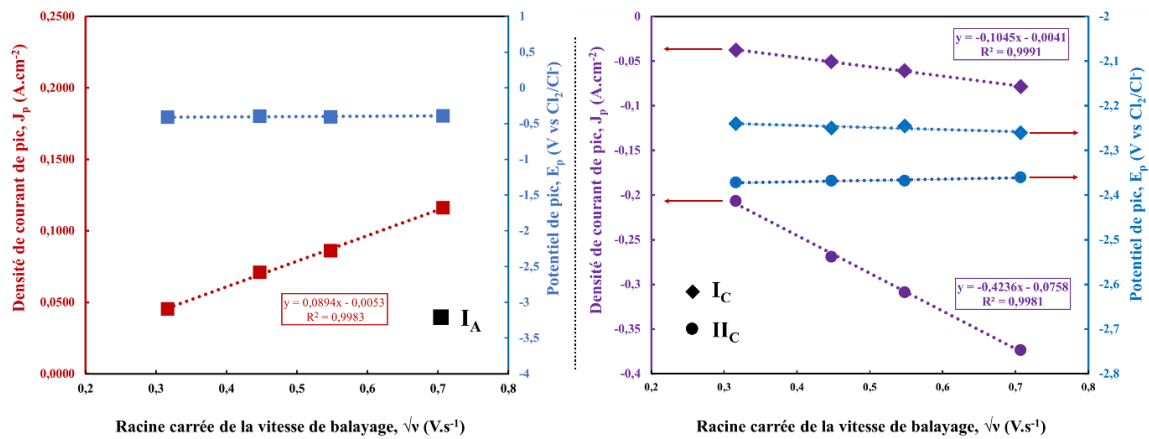


Figure IV-7 : variation de la densité de courant de pic et du potentiel de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour  $I_A$  (a),  $I_C$  et  $I_{IC}$  (b).

La densité de courant des pics redox est directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. Le mécanisme de réduction des ions titane est donc bien contrôlé par la diffusion de l'espèce électro-active à l'électrode. Cette linéarité permet de vérifier les relations de Randles Sevcik [149] (eq. IV-6), pour un système soluble/soluble (pic  $I_A$  et  $I_C$ ), et de Berzins et Delahay [150] (eq. IV-7) valable dans le cas d'un système soluble/insoluble :

$$J_p = \pm 0,446 \text{ nFSC} \sqrt{\frac{nf}{RT} Dv} \quad (\text{IV-6})$$

$$J_p = -0,61 \text{ nFSC} \sqrt{\frac{nf}{RT} Dv} \quad (\text{IV-7})$$

La variation de la densité de courant des pics  $I_A$ ,  $I_C$  et  $I_{IC}$  avec la concentration pour le système LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ( $8,11 \times 10^{-5} - 1,123 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ; 0,18 - 1,8 mass%) à 550 °C a été étudiée. Les résultats de cette étude ont été présentés dans la figure IV-8.

Conformément aux équations IV-6 et IV-7, les courbes  $J_p/(v^{1/2})$  attribuées à l'oxydation des ions  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{4+}$  ( $I_A$ ) et à la réduction des ions  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{2+}$  ( $I_C$ ) et de  $Ti^{2+}$  en  $Ti^0$  ( $I_{IC}$ ) augmentent linéairement avec la concentration de ces derniers en solution, comme le montre la figure IV-8.

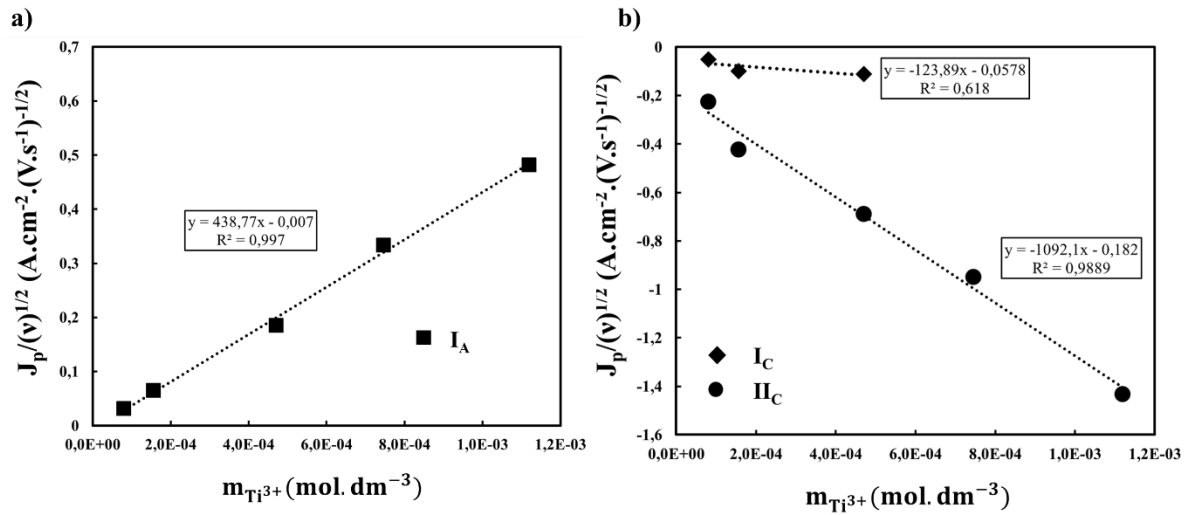


Figure IV-8 : évolution de  $J_p/\sqrt{v}$  des pics  $I_A$  (a) et  $I_C$  et  $II_C$  (b) en fonction de la molalité dans le système  $LiCl-KCl-K_2TiF_6$  ( $8,106 \times 10^{-5} - 1,123 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$  ; 0,34 - 1,8 mass%) à 550 °C.

$E_w$  : W,  $E_{aux}$  : Mo et  $E_{ref}$  : Mo.

L'exploitation des relations (IV-6) et (IV-7) et de la figure IV-8 permet, dans la suite de cette étude, de déterminer les coefficients de diffusion des ions titane pour différentes températures.



## IV.2.2. Etude par voltammétrie à vague carrée

### a. Calcul du nombre d'électrons

Cette technique a été utilisée pour accéder au nombre d'électrons échangés sur chaque vague et confirmer le mécanisme décrit dans la bibliographie.

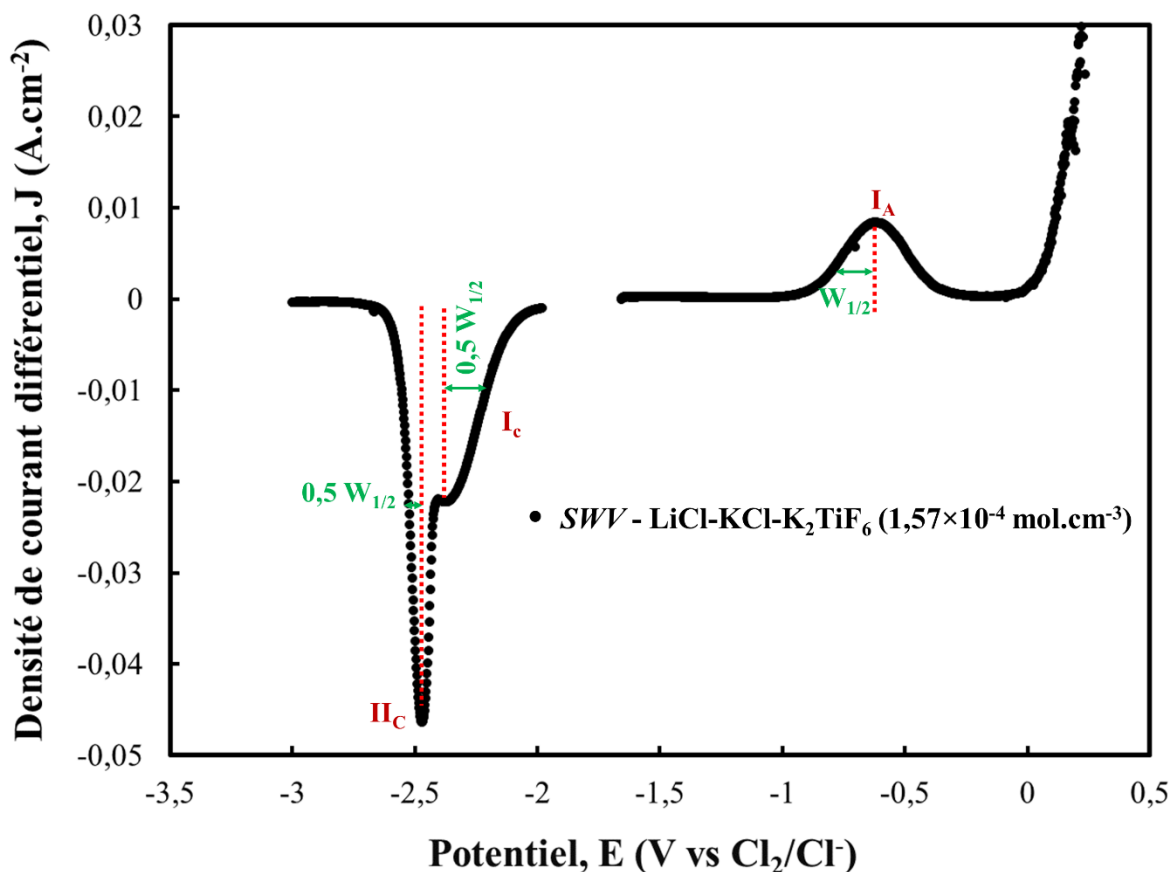


Figure IV-9 : voltammogrammes à vague carrée en réduction et en oxydation du système LiCl-KCl- $K_2TiF_6$  ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot cm^{-3}$ - 0,34 mass%,  $F/Ti = 6$ ) à une fréquence de balayage de 36 Hz et une température de travail de 550 °C.

Le voltammogramme en réduction présente deux systèmes redox très proches en potentiel à environ -2,34 V vs  $Cl_2/Cl^-$  et -2,5 V vs  $Cl_2/Cl^-$ . Ces valeurs de potentiel seraient attribuables aux couples  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$  empiétant sur le second système  $Ti^{2+}/Ti^0$ . La forme du pic de réduction  $II_C$  est une gaussienne asymétrique, caractéristique d'un système soluble/insoluble. Le voltammogramme en oxydation montre la présence d'un pic  $I_A$  attribué à l'oxydation de  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{4+}$ .

Les trois systèmes  $I_C$ ,  $II_C$  et  $I_A$  obéissent aux critères de réversibilité sur la gamme de fréquences allant de 9 à 64 Hz. La figure IV-10 montre une relation de proportionnalité entre la densité de courant différentiel du pic et la racine carrée de la fréquence.

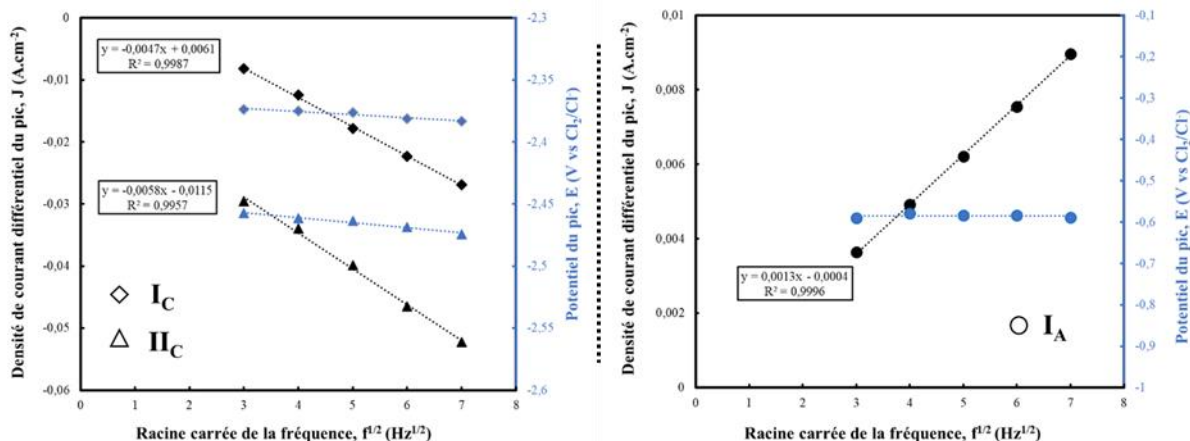


Figure IV-10 : variation de la densité de courant différentiel de  $I_A$ ,  $I_C$  et  $II_C$  en fonction de la racine de la fréquence du système  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ - 0,34 mass%,  $F/\text{Ti} = 6$ ) à  $550^\circ\text{C}$ .

$E_w : W$ ,  $E_{\text{aux}} : \text{Mo}$  et  $E_{\text{ref}} : \text{Mo}$ .

Pour les systèmes réversibles, la voltammétrie à vague carrée permet, par la mesure de la largeur à mi-hauteur  $W_{1/2}$  du pic, d'obtenir le nombre d'électrons échangés à chaque étape selon la relation [151]:

$$W_{\frac{1}{2}} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad (\text{IV-8})$$

avec  $n$  le nombre d'électrons,  $R$  la constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  la température (K) et  $F$  la constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

L'exploitation des voltammogrammes est difficile en raison de la proximité des deux systèmes. Afin d'éviter pour le calcul du nombre d'électrons la perturbation causée par le deuxième signal pour  $I_C$  et par le phénomène de nucléation pour  $II_C$ , la mesure de la demi-largeur à mi-hauteur  $0,5W_{1/2}$  sera réalisée sur la moitié des signaux  $I_C$  et  $II_C$ . La valeur moyenne de la demi-largeur à mi-hauteur des pics  $I_C$  et  $II_C$  ainsi mesurée est respectivement de 0,213 et 0,107 V. Le calcul du nombre d'électrons nous permet de conclure qu'un seul électron ( $n = 1,02$ ) est échangé pour le pic  $I_C$  et deux électrons ( $n = 2,06$ ) sont échangés au  $II_C$ . La réduction des ions  $\text{Ti}^{3+}$  dans  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  s'effectue donc en deux étapes avec passage par l'intermédiaire réactionnel  $\text{Ti}^{2+}$ , selon les réactions :



Pour le signal  $I_A$ , la largeur à mi-hauteur est de 0,2094 ce qui correspond à un nombre d'électron de 1,019. La réaction mise en jeu est donc :



Le suivi de la réduction du degré  $\text{Ti}^{3+}$  par une plaque de titane a également été étudié par voltammétrie à vague carrée. La figure IV-11 montre quatre voltammogrammes tracés en réduction puis en oxydation à différents degrés de réduction. Le voltammogramme jaune est représentatif du système  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  lorsque  $\text{Ti}^{4+}$  est converti en  $\text{Ti}^{3+}$ . En oxydation, seul le pic d'oxydation de  $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{Ti}^{4+}$  est présent. En réduction, deux pics sont observés : le premier  $I_C$  correspond à la réduction de  $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{Ti}^{2+}$  et le second  $II_C$  à la réduction de  $\text{Ti}^{2+}$  en  $\text{Ti}^0$ .

Lorsque la plaque de titane est laissée dans le sel fondu après la conversion totale de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ , la réaction de réduction continue.  $\text{Ti}^{3+}$  est alors progressivement réduit en  $\text{Ti}^{2+}$  en fonction du temps d'immersion du  $\text{Ti}^0$ . Plus cette durée augmente plus la quantité de  $\text{Ti}^{2+}$  augmente dans la solution. Le voltammogramme rouge en oxydation présente le début de formation du complexe  $\text{Ti}^{2+}$ , plus sa proportion augmente dans le bain plus l'intensité du pic  $II_A$  augmente et celle de  $I_C$  diminue (voltammogrammes bleu et noir en réduction sur la Figure IV-11). Cette observation peut s'expliquer par la diminution du rapport  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$  dans le bain et, par conséquent, par l'augmentation de la concentration du complexe  $\text{Ti}^{2+}$ .

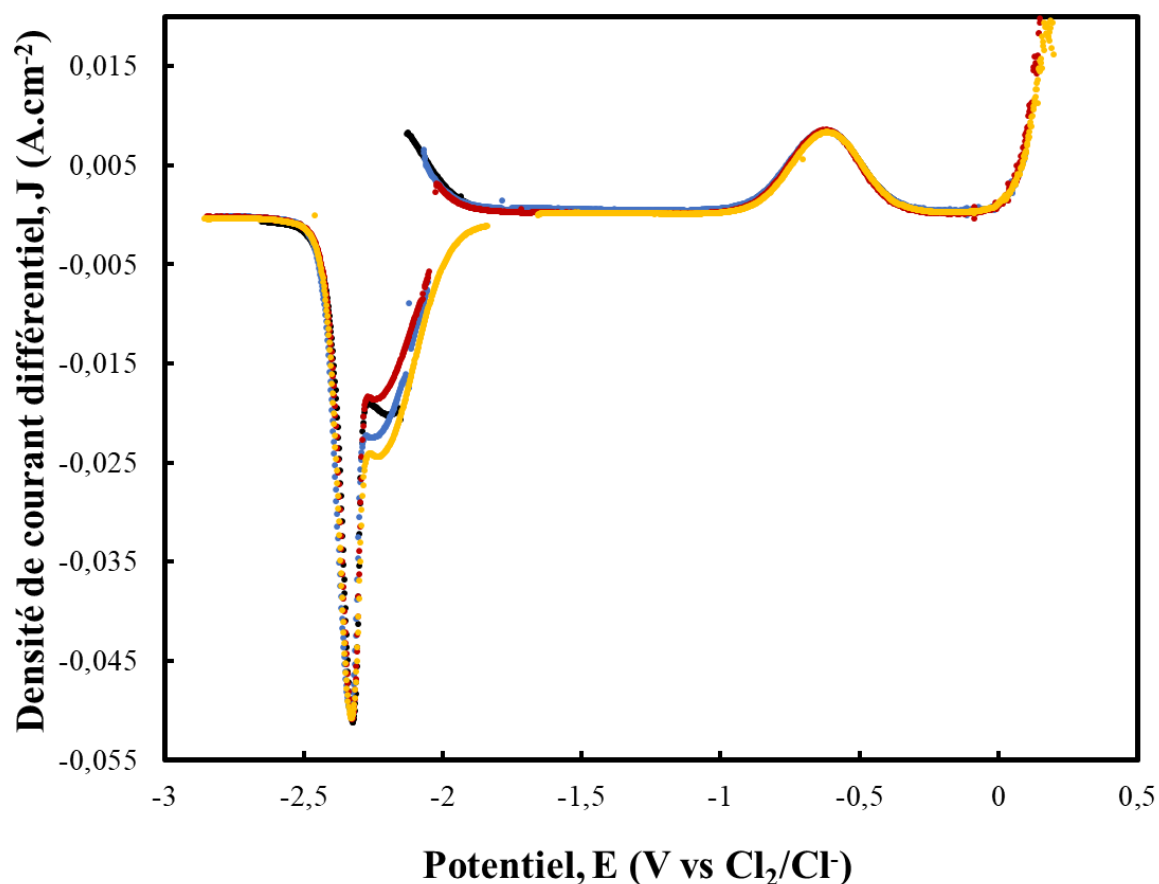


Figure IV-11 : voltammogrammes à vague carrée, en réduction et en oxydation du système LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ( $1,57 \times 10^{-4}$  mol.cm<sup>-3</sup>- 0,34 mass%, F/Ti = 6) à différent degré de réduction et à une fréquence de balayage de 36 Hz et une température de travail de 550 °C.

Lorsque la réduction maximale de Ti<sup>3+</sup> en Ti<sup>2+</sup> est atteinte (courbe noire), le pic II<sub>A</sub> obtenu n'est pas bien défini et ne permet pas de confirmer qu'un électron est échangé et qu'il correspond bien à l'oxydation du Ti<sup>2+</sup> formé par réduction chimique de Ti<sup>3+</sup> par la plaque de titane métallique.

Dans le cadre de ces travaux de thèse le comportement du titane dans le chlorure de césium a également été étudié. Son comportement électrochimique en voltammétrie cyclique et à vague carrée dans ce milieu a fait l'objet des mêmes mesures que dans LiCl-KCl et LiCl-LiF (voir paragraphe IV.3) mais cette partie de l'étude n'a pas été jugée utile pour la rédaction du manuscrit. Seule la partie concernant la vague carrée en présence d'une plaque de titane est ici utilisée pour confirmer la nature du pic II<sub>A</sub>.

L'étude par voltammétrie à vague carrée du système CsCl-TiCl<sub>x</sub> ( $2,89 \times 10^{-4}$  mol.cm<sup>-3</sup>) a permis d'identifier comme dans le LiCl-KCl deux pics en oxydation : I<sub>A</sub> et II<sub>A</sub>. Le premier I<sub>A</sub> aux alentours de -0,7 V vs Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> et le second II<sub>A</sub> autour de -2,2 V vs Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>. La variation de la densité de courant différentiel en fonction de la racine carrée de la fréquence allant de 9 à 49 Hz a été réalisée et présentée dans l'insert de la figure IV-12. La densité de courant différentiel

des deux pics de réoxydation I<sub>A</sub> et II<sub>A</sub> et du pic de réduction I<sub>C</sub> varie linéairement avec la racine carrée de la fréquence de balayage.

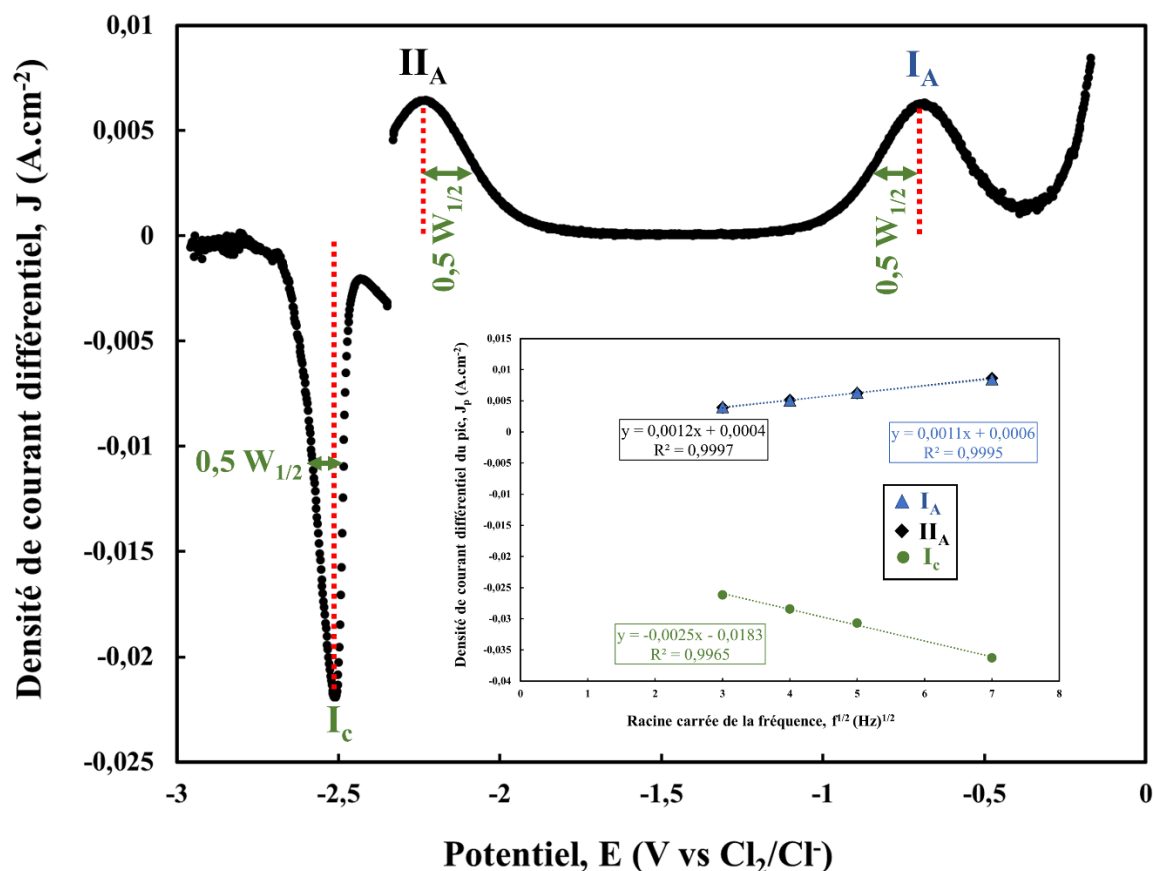
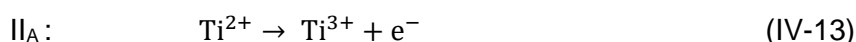
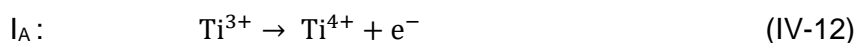


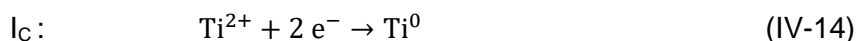
Figure IV-12 : voltammogrammes à vague carrée en réduction et en oxydation du système CsCl-TiCl<sub>x</sub> (2,89×10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup>- 0,34 mass%) à une fréquence de balayage de 25 Hz et une température de travail de 700 °C.

Insert : variation de la densité de courant des pics en oxydation et en réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

E<sub>w</sub> : W, E<sub>aux</sub> : Mo et E<sub>ref</sub> : Mo.

Contrairement à l'étude précédemment réalisée en vague carrée dans le système LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, le pic II<sub>A</sub> est bien défini et permet de calculer le nombre d'électrons échangés via la mesure de la demi-largeur à mi-hauteur 0,5 W<sub>1/2</sub> de la partie droite du pic d'oxydation II<sub>A</sub> comme le montre la figure IV-12. En appliquant la relation IV-8, les valeurs moyennes de la demi-largeur à mi-hauteur des pics I<sub>A</sub>, II<sub>A</sub> et I<sub>C</sub> sont respectivement de 0,1479, 0,1487 et 0,0674 V à 700 °C. Le calcul du nombre d'électrons permet de conclure que le pic II<sub>A</sub> échange un seul électron et correspond bien à l'oxydation de Ti<sup>2+</sup> en Ti<sup>3+</sup>. Le mécanisme est donc :





### b. Détermination des coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion des ions titane ( $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ ) dans le milieu salin  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) ont été calculés à l'aide : i) des pentes des droites donnant la variation de la densité de courant de pic sur la racine carrée de la vitesse de balayage en fonction de la concentration, (courbes de la figure IV-8) ; ii) des relations (IV-6), dans le cas d'un système soluble/soluble, et (IV-7) dans le cas d'un système soluble/insoluble. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV-13.

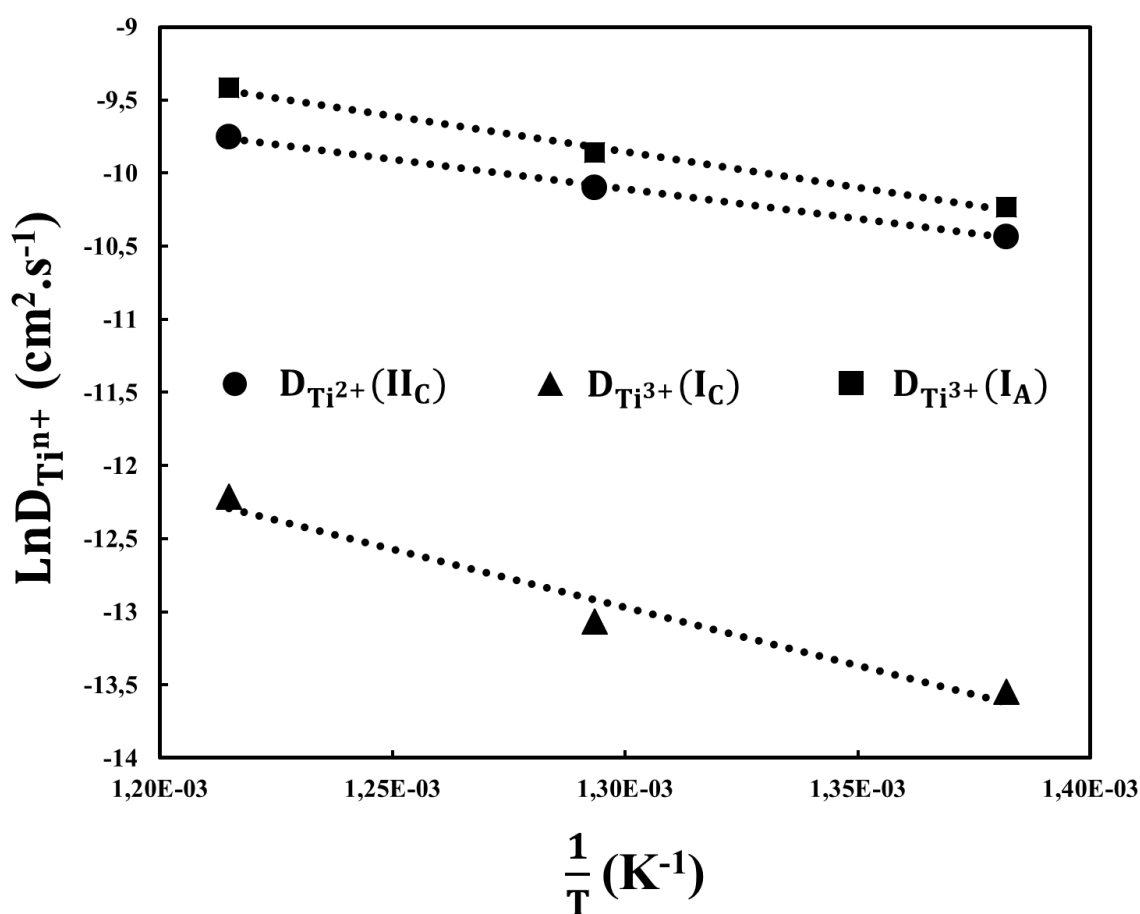


Figure IV-13 : courbes  $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour la gamme de température 450 – 550 °C.

Une relation linéaire est obtenue entre le logarithme népérien des coefficients de diffusion du titane dans le système  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) et l'inverse de la température (voir figure IV-13).

Certaines des données disponibles dans la bibliographie sur les coefficients de diffusion du titane dans les chlorures fondus sont reportées dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : données bibliographiques sur les valeurs du coefficient de diffusion du titane dans divers systèmes de sels fondus.

| Système étudié                           |                                     | Température (°C) | Concentration $TiCl_x$ (mol.cm <sup>-3</sup> ) | Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) | Référence  |
|--|-------------------------------------|------------------|--|--|------------|
| CaCl <sub>2</sub> -TiCl <sub>2</sub>     |                                     | 900              | 5×10 <sup>-4</sup>                             | 1,14×10 <sup>-5</sup>  | [152]      |
| LiCl-KCl-TiCl <sub>4</sub>               |                                     | 450              | 5,9×10 <sup>-7</sup>                           | 3×10 <sup>-5</sup>   | [153]      |
| NaCl-KCl-TiCl <sub>2</sub>               |                                     | 750              | 2×10 <sup>-4</sup>                             | 3,6×10 <sup>-5</sup>   | [154]      |
| LiCl-KCl-TiCl <sub>2</sub>               |                                     | 450              | 3,2×10 <sup>-4</sup>                           | 1×10 <sup>-5</sup>   | [142]      |
|  |                                     | 650              |  | 3,5×10 <sup>-5</sup>   |            |
| LiCl-KCl-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> | Ti <sup>2+</sup> (II <sub>C</sub> ) | 450              | 1,57×10 <sup>-4</sup>                          | 2,94×10 <sup>-5</sup>  | Ce travail |
|  |                                     | 500              |  | 4,11×10 <sup>-5</sup>  |            |
|  |                                     | 550              |  | 5,81×10 <sup>-5</sup>  |            |
|  | Ti <sup>3+</sup> (I <sub>C</sub> )  | 450              |  | 1,3×10 <sup>-6</sup>   |            |
|  |                                     | 500              |  | 2,11×10 <sup>-6</sup>  |            |
|  |                                     | 550              |  | 4,97×10 <sup>-6</sup>  |            |
|  | Ti <sup>3+</sup> (I <sub>A</sub> )  | 450              |  | 3,58×10 <sup>-5</sup>  |            |
|  |                                     | 500              |  | 5,23×10 <sup>-5</sup>  |            |
|  |                                     | 550              |  | 8,15×10 <sup>-5</sup>  |            |

En comparant les résultats présentés dans ce tableau IV-1, les coefficients de diffusion obtenus pour les espèces Ti<sup>2+</sup> (II<sub>C</sub>) et Ti<sup>3+</sup> (I<sub>A</sub>) sont du même ordre de grandeur que ceux de la littérature. De plus, il semble que ces coefficients augmentent avec l'élévation de la température.

Plusieurs remarques sont à faire en examinant les valeurs mesurées dans cette étude :

- Le coefficient de diffusion du Ti<sup>3+</sup> calculé à différentes températures de 450 à 550 °C est différent entre les pics I<sub>A</sub> et I<sub>C</sub>. La valeur issue du pic I<sub>A</sub> est plus facile à réaliser dans la mesure où le pic est simple et sans interférence. La valeur obtenue sur le pic de réduction est plus difficile en raison de la proximité des transitions électroniques

Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>2+</sup> et Ti<sup>2+</sup>/Ti<sup>0</sup>. Cette difficulté tendrait à montrer que la valeur du coefficient de diffusion la plus juste est celle obtenue sur le pic I<sub>A</sub>.

- Le coefficient de diffusion de Ti<sup>2+</sup> a été mesuré en assumant que la concentration en Ti<sup>2+</sup> est égale à la concentration en Ti<sup>3+</sup>. Cette valeur est assez proche de celle de Ti<sup>3+</sup> mesurée sur le pic I<sub>A</sub> et d'autres valeurs de la littérature.

La variation du coefficient de diffusion D des ions Ti<sup>2+</sup> et Ti<sup>3+</sup> en fonction de la température suit une équation de type Arrhenius :

$$D = D^0 \times \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{IV-15})$$

avec D<sup>0</sup> le facteur pré-exponentiel en cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et E<sub>A</sub> : l'énergie d'activation en J.mol<sup>-1</sup>.

L'expression des équations d'Arrhenius pour les différentes espèces cationiques du titane étudiées sont reportées ci-après :

$$\text{Ln}D_{\text{Ti}^{3+}(\text{I}_A)} = \frac{-4895,6}{T} - 3,4883 \quad (\text{IV-16})$$

$$\text{Ln}D_{\text{Ti}^{3+}(\text{I}_C)} = \frac{-7946}{T} - 2,6388 \quad (\text{IV-17})$$

$$\text{Ln}D_{\text{Ti}^{2+}(\text{II}_C)} = \frac{-4062,4}{T} - 4,8279 \quad (\text{IV-18})$$

Les énergies d'activation ainsi déterminées à partir des équations IV-16, IV-17 et IV-18 sont présentées dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : énergies d'activation des pics I<sub>A</sub>, I<sub>C</sub> et II<sub>C</sub> dans le système LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>.

| Système                             | Énergie d'activation (kJ.mol <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------|--|
| Ti <sup>3+</sup> (I <sub>A</sub> )  | 40,7   |
| Ti <sup>3+</sup> (I <sub>C</sub> )  | 66,06  |
| Ti <sup>2+</sup> (II <sub>C</sub> ) | 33,77  |

La valeur de l'énergie d'activation de l'espèce Ti<sup>2+</sup> (pic II<sub>C</sub>) est légèrement plus faible que celle observée dans la littérature par G.M. Haarberg *et al.* dans LiCl-KCl-TiCl<sub>2</sub> (1×10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup>) à 456 °C (50 kJ.mol<sup>-1</sup>) [79]. Pour l'espèce Ti<sup>3+</sup>, il n'existe pas de valeur d'énergie d'activation dans la littérature.



### IV.2.3. Etude par chronopotentiométrie

Le courant limite est mesuré par chronoampérométrie via la réalisation de points de polarisation. Cette technique consiste à appliquer un potentiel de sorte à réduire l'espèce désirée à l'électrode. Lors de cette microélectrolyse, l'évolution du courant au cours du temps est suivie. L'augmentation du potentiel appliqué entraîne une augmentation de la densité de courant. Le courant limite n'est mesurable par cette technique que pour des concentrations en soluté suffisamment faibles pour négliger l'augmentation de la surface de l'électrode de travail due à la formation du dépôt. L'étude a été réalisée à une concentration de  $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  de  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ . Un exemple de chronoampérogrammes obtenus dans  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  à faible concentration ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à différents potentiels appliqués est présenté à la figure IV-14.

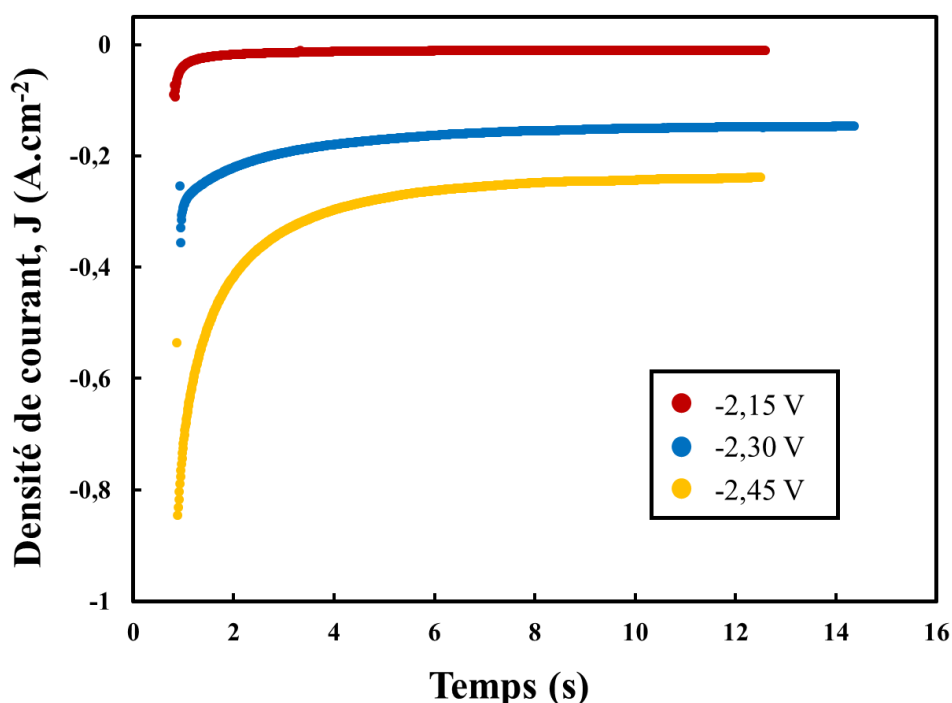


Figure IV-14 : superposition des chronoampérogrammes du  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  - 1 mass % -  $F/\text{Cl} = 0,071$  -  $F/\text{Ti} = 6$ ) obtenus à différents potentiels appliqués à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$E_w$  : W,  $E_{\text{aux}}$  : Mo et  $E_{\text{ref}}$  : Mo.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV-15 et superposés à un voltammogramme cyclique du système  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) tracé à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

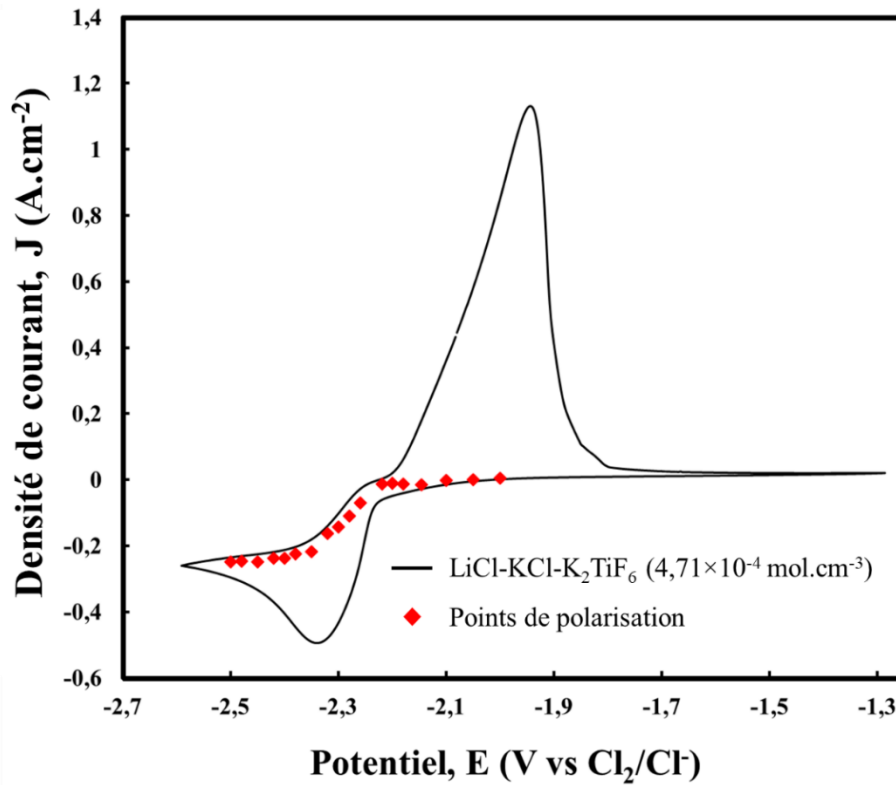


Figure IV-15 : en noir, voltammogramme cyclique du système LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  -1 mass%, F/Ti = 6) et en rouge, points de polarisation obtenus dans le même système à 550 °C,  $E_w$  : W,  $E_{aux}$  : Mo et  $E_{ref}$  : Mo.

La densité de courant limite de diffusion ainsi déterminée à partir des points de polarisation de la figure IV-15 à 550 °C peut être exprimée, en normalisant par la concentration ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ), par l'expression suivante :

$$\frac{J_{lim}}{[Ti^{2+}]} = - 5,41 \times 10^2 \text{ A. cm. mol}^{-1} \quad (IV-19)$$

Une étude similaire a été réalisée à 450 °C. L'expression exprimant la densité de courant limite de diffusion normalisée par la concentration ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) est la suivante :

$$\frac{J_{lim}}{[Ti^{2+}]} = - 3,91 \times 10^2 \text{ A. cm. mol}^{-1} \quad (IV-20)$$

#### IV.2.4. Etude par chronopotentiométrie inverse

##### a. Estimation des rendements faradiques de déposition

Cette technique a été développée dans le cadre de la thèse de L. Diaz qui portait sur le développement d'un procédé d'électrolyse des terres rares en milieux sels fondus [147]. Elle permet par chronopotentiométrie inverse d'estimer les rendements faradiques d'électrodéposition d'un cation métallique. Les résultats générés par cette technique électro-

analytique sont sensiblement les mêmes pour les terres rares tels que La, Nd et Dy que ceux obtenus avec des électrolyses préparatives réalisées sur plusieurs grammes [155]. La technique permet en comparant les temps de transition cathodique et anodique, d'évaluer le rendement faradique en fonction des conditions opératoires (*i.e.* composition du sel, température de travail, concentration en soluté et densité de courant appliquée).

L'étude en chronopotentiométrie inverse a été effectuée en présence ou non d'un agent réducteur (plaque de titane). La présence d'une plaque de titane vise à simuler le dépôt électrolytique présent dans la cellule d'électrolyse.

- Etude en l'absence de l'agent réducteur (plaque de Ti métallique) :

La figure IV-16 illustre des chronopotentiogrammes inverses obtenus à différentes densités de courant dans le système LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à 550 °C.

Le premier palier observé à -2,3 V vs Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> correspond à la réduction en Ti métal à l'électrode. La durée de réduction ( $t_{\text{red}}$ ) est fixée à 5 secondes. Un courant d'oxydation d'intensité identique à celui de réduction est alors appliqué. Le premier palier est associé à un second plateau d'oxydation de Ti<sup>0</sup> dont la longueur caractéristique correspond au temps de transition ( $\tau_{\text{ox}}$ ). L'oxydation des ions Ti<sup>3+</sup> en ions Ti<sup>4+</sup> est observée à -0,6 V vs Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> avant celle des ions Cl<sup>-</sup> en dichlore gazeux.

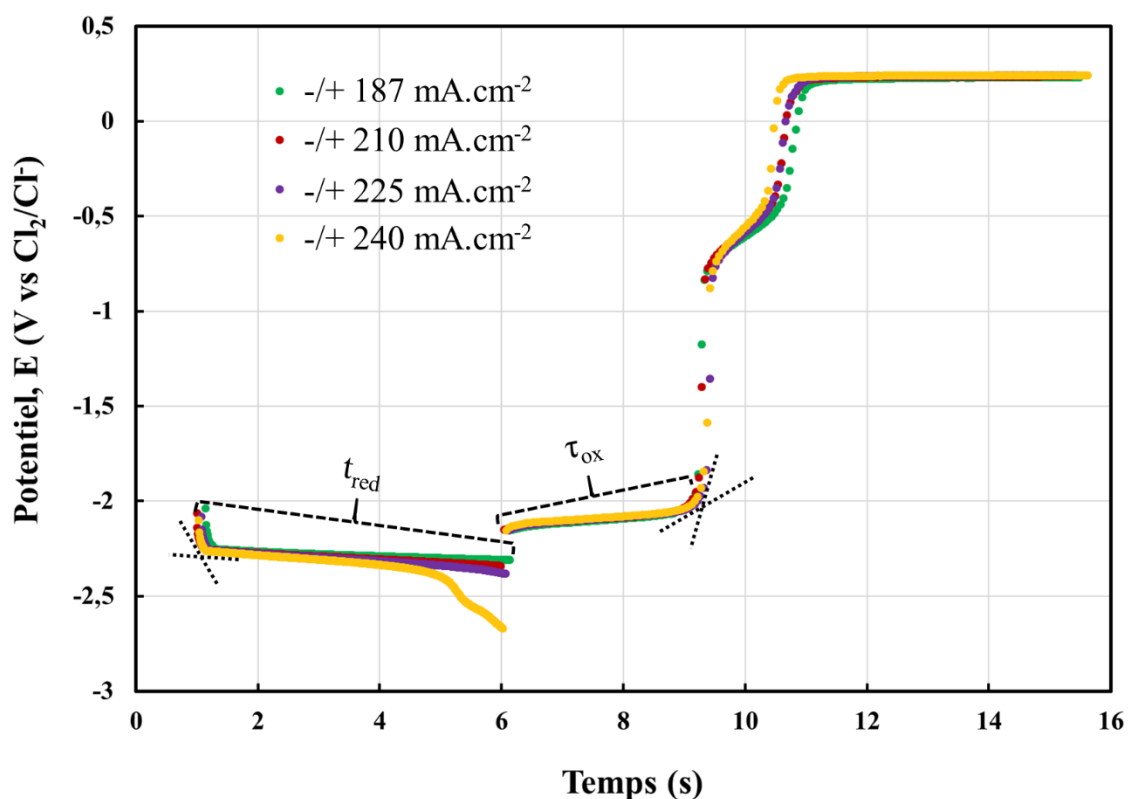


Figure IV-16 : chronopotentiogrammes inverses du système LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  - 1 mass% - F/Cl = 0,071 - F/Ti = 6) à 550 °C.

$$E_w : W, E_{aux} : Mo \text{ et } E_{ref} : Mo, t_{red} = 5s.$$

Lorsque la densité de courant limite de diffusion est atteinte (courbe jaune obtenue à  $\pm 240 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), la limitation par diffusion impose un appauvrissement de l'espèce titane et donc une chute du potentiel qui évolue vers la réduction d'une autre espèce.

Les quantités d'électricité correspondant à la production de titane métallique ( $Q_{red}$ ) et à son oxydation ( $Q_{ox}$ ) sont exprimées comme suit :

$$Q_{red} = I_{red} \times t_{red} \quad (IV-21)$$

$$Q_{ox} = I_{ox} \times \tau_{ox} \quad (IV-22)$$

avec,  $I_{ox}$  et  $I_{red}$  les intensités imposées successivement en réduction puis en oxydation,  $t_{red}$  le temps total de la réduction (5 s) et  $\tau_{ox}$  le temps de transition nécessaire à l'oxydation du  $Ti^0$  déposé à l'électrode.

Le rendement faradique de déposition  $R_f$ , peut être estimé par :

$$R_f = \frac{Q_{ox}}{Q_{red}} \times 100 = \frac{I_{ox} \times \tau_{ox}}{I_{red} \times t_{red}} \times 100 \quad (IV-23)$$

avec  $I_{red}=I_{ox}$ , l'expression devient :

$$R_f = \frac{t_{red}}{\tau_{ox}} \times 100 \quad (IV-24)$$

Les valeurs des rendements faradiques de déposition de titane dans le système LiCl-KCl- $K_2TiF_6$  ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) calculées à partir de l'équation (IV-24) et présentées dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : rendements faradiques du système LiCl-KCl- $K_2TiF_6$  ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) en absence d'une plaque de titane obtenus par chronopotentiométrie inverse.

| $t_{red}$ (s) | $\tau_{ox}$ (s) | $J$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) | $R_f$ (%) |
|---------------|-----------------|-----------------------------|-----------|
| 5             | 2,54            | 164,7                       | 50        |
| 5             | 2,72            | 187,2                       | 54        |
| 5             | 2,78            | 209,7                       | 56        |
| 5             | 2,79            | 224,6                       | 56        |
| 5             | 2,63            | 239,6                       | 53        |

Dans le système LiCl-KCl- $K_2TiF_6$  ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ), avec un rapport F/Cl de 0,071 et F/Ti de 6, les rendements faradiques sont de l'ordre de 50%. Cette faible valeur est souvent

expliquée par l'existence des ions  $Ti^{2+}$  et de la réaction de médiamutation (équation (IV-2)). Cette réaction est responsable de la faible valeur de 50% des rendements faradiques.

- Etude en présence d'une plaque de titane métallique :

Les chronopotentiogrammes inverses obtenus pour le système  $LiCl-KCl-K_2TiF_6$  ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) en présence d'une plaque métallique de Ti et à différentes densités de courant (comprises entre  $187$  et  $240 \text{ mA.cm}^{-1}$  à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ressemblent à ceux donnés dans la figure IV-16. Toutefois, on décèle un plateau de réoxydation de  $Ti^0$  en  $Ti^{3+}$  ( $T_{ox}$ ) plus important.

Le tableau IV-4 présente les rendements faradiques de déposition du titane obtenus en présence d'une plaque de titane dans le système  $LiCl-KCl-K_2TiF_6$  ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  en fonction de la densité de courant appliquée.

Tableau IV-4 : rendements faradiques du système  $LiCl-KCl-K_2TiF_6$  ( $4,71 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) en présence de l'agent réducteur ( $Ti^0$ ) obtenus par chronopotentiométrie inverse.

| $t_{\text{réd}}$ (s) | $T_{\text{ox}}$ (s) | $J$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) | $R_f$ (%) |
|----------------------|---------------------|-----------------------------|-----------|
| 5                    | 4,0                 | 164,7                       | 80        |
| 5                    | 4,10                | 187,2                       | 82        |
| 5                    | 4,20                | 209,7                       | 84        |
| 5                    | 4,19                | 224,6                       | 84        |
| 5                    | 3,95                | 239,6                       | 79        |

La figure IV-17 présente une superposition des courbes de rendement faradique obtenus dans le système  $LiCl-KCl$  à différentes concentrations en  $K_2TiF_6$  allant de  $4,71 \times 10^{-4}$  à  $1,12 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$  en absence et en présence d'une plaque de titane ( $Ti^0$ ).

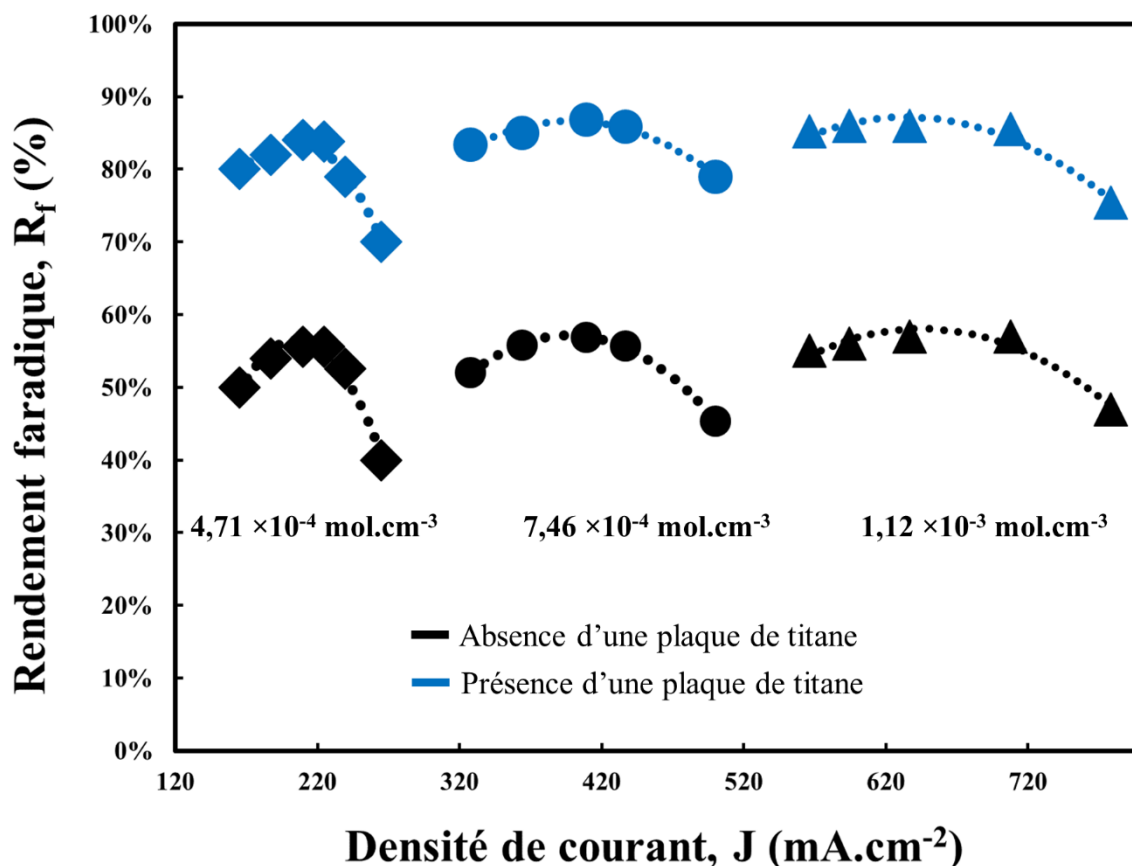


Figure IV-17 : superposition des rendements faradiques de déposition du titane dans  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  à différentes concentrations comprises entre  $4,71 \times 10^{-4}$  et  $1,12 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$  en absence et en présence d'une plaque de titane à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  et à différentes densités de courant.

$E_w : W, E_{aux} : \text{Mo}$  et  $E_{ref} : \text{Mo}, t_{red} = 5 \text{ s}$ .

En présence d'une plaque de titane, les rendements faradiques augmentent à environ 80 %. La présence du réducteur permet de convertir une partie des ions  $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{Ti}^{2+}$  diminuant ainsi la réaction de médiamutation (équation (IV-2)) qui consomme le titane métallique à l'électrode. Il en résulte une augmentation des rendements de 50 %, sans le réducteur, à 80 % en sa présence.

L'augmentation de la concentration en ions titane dans le sel fondu  $\text{LiCl-LiF}$  ne semble pas avoir d'influence sur les rendements faradiques.

La stabilité de l'espèce  $\text{Ti}^{2+}$  a été testée en retirant l'agent réducteur (plaque de titane) du milieu salin  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$ . Il a été constaté que  $\text{Ti}^{2+}$  se réoxyde en  $\text{Ti}^{3+}$ , le potentiel d'équilibre situé au pied du pic  $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^0$  se déplace à nouveau vers le couple  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$  et de faibles rendements faradiques de l'ordre de 50 % sont à nouveau obtenus.

## b. Estimation du courant limite de diffusion par chronopotentiométrie inverse

La densité de courant limite de diffusion a également été estimée par chronopotentiométrie inverse à différentes concentrations de  $Ti^{3+}$  en solution (de  $8,1 \times 10^{-5}$  à  $1,5 \times 10^{-3}$  mol.cm<sup>-3</sup>). La valeur du courant limite retenue dans ce cas correspond aux chronopotentiogrammes sur lesquels le potentiel devient plus négatif que celui de la formation du titane métallique comme montré sur la courbe jaune de la figure IV-16. Les courants limites ainsi obtenus avec des concentrations croissantes en  $Ti^{3+}$  dans la solution sont comparés dans la figure IV-18 à ceux obtenus par extrapolation des points de polarisation mesurés à faible concentration.

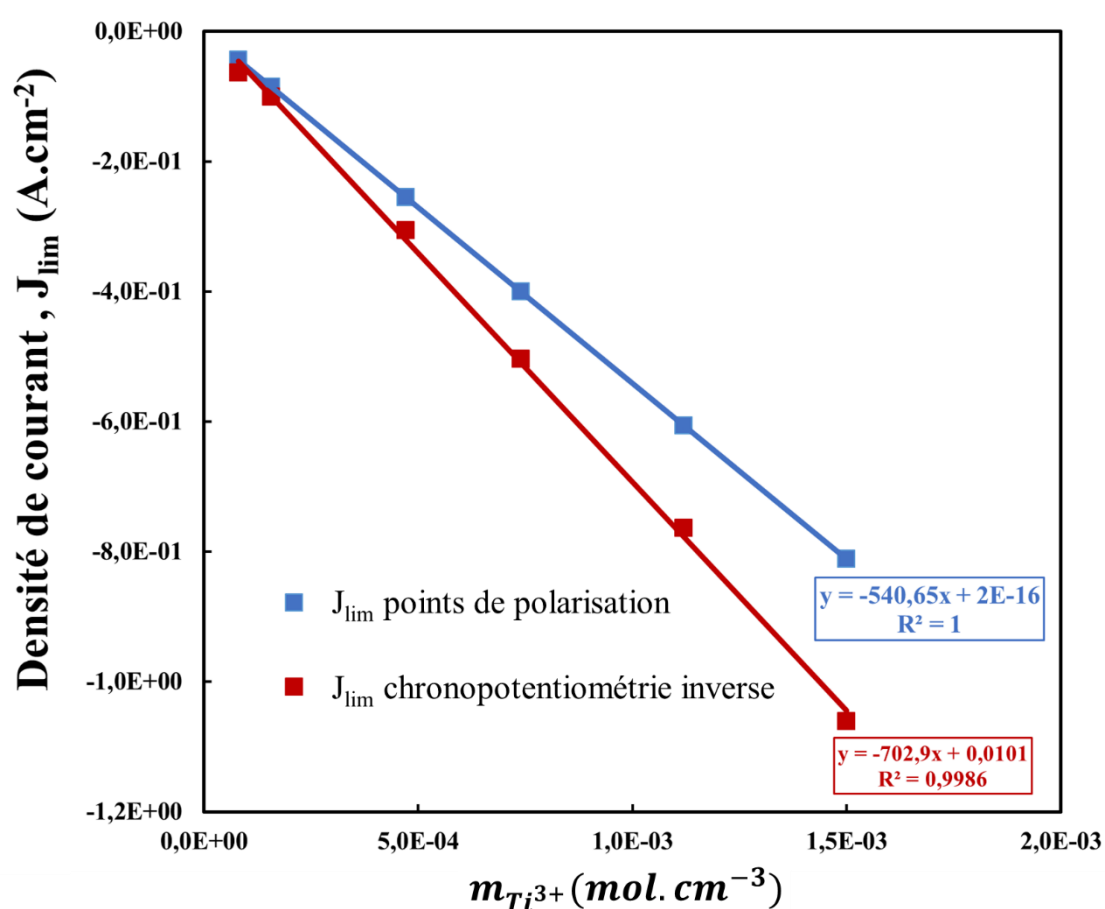


Figure IV-18 : évolution de la densité de courant limite de diffusion obtenue par points de polarisation et par chronopotentiométrie inverse en fonction de la concentration en titane dans le système LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ( $8,1 \times 10^{-5}$  à  $1,5 \times 10^{-3}$  mol.cm<sup>-3</sup> ; 0,18 à 3 mass%), à 550 °C.

$E_w$  : W,  $E_{aux}$  : Mo et  $E_{ref}$  : Mo.

La figure IV-18 montre que les densités de courant limites, obtenues soit par extrapolation des points de polarisation, soit par chronopotentiométrie inverse, varient linéairement avec la concentration en ions titane dans la solution. Aux faibles concentrations, les densités de courant limite de diffusion obtenues par les deux techniques utilisées sont identiques. A

l'inverse, un écart entre les deux courbes est observé lorsque la concentration en Ti augmente. La densité de courant limite obtenue par les points de polarisation à faible concentration en titane et son extrapolation à forte concentration est systématiquement plus faible que celle estimée par chronopotentiométrie inverse aux fortes concentrations. Aux fortes concentrations, les courants appliqués sont plus élevés et les quantités de métal déposées sont plus importantes ce qui doit inéluctablement augmenter la surface active de l'électrode. Aux fortes concentrations, l'approximation de la surface active de l'électrode par la surface géométrique est sans doute erronée et pourrait induire l'écart observé entre les deux courbes.

La densité de courant limite retenue pour la réalisation des électro-raffinages dans le chapitre V est celle déterminée par chronopotentiométrie. Cette valeur semble plus représentative de la réalité des phénomènes que celle déterminée par extrapolation des points de polarisation obtenus à faible concentration.

#### **IV.2.5. Conclusion**

La réduction des ions titane en métal a été étudiée par introduction de  $K_2TiF_6$  ( $F/Ti = 6$ ) dans LiCl-KCl. Le titane ajouté sous la forme  $Ti^{4+}$  peut être réduit par une plaque de titane métallique, la perte de masse de la plaque déterminée par pesée est cohérente avec la formation de  $Ti^{3+}$ .

La réduction électrochimique de  $Ti^{3+}$  en Ti métal comporte deux étapes avec un passage obligatoire par l'intermédiaire réactionnel  $Ti^{2+}$ . Il a été montré que l'agent réducteur ( $Ti^0$ ) a une influence sur la nature et la proportion des espèces présentes en solution puisqu'il permet de réduire le  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{2+}$ . L'existence de  $Ti^{2+}$  en solution conduit à la formation des réactions de médiamutation qui provoquent la perte des rendements faradiques. Lorsque  $Ti^{3+}$  est l'espèce majoritaire en solution, le rendement faradique est faible (de l'ordre de 50 %). En présence d'une plaque de  $Ti^0$  dans la solution, une partie du  $Ti^{3+}$  est convertie en  $Ti^{2+}$  et conduit logiquement à une augmentation du rendement faradique (80 %).

Il peut être conclu que le rapport  $F/Ti$  de 6 n'est pas suffisant pour stabiliser un seul degré d'oxydation du titane en solution. La suite de cette étude sera donc réalisée dans un milieu contenant une plus forte teneur en ions fluorure. Le choix s'est donc porté sur un sel chloro-fluoré : l'eutectique LiCl-LiF (70-30 mol %).



### IV.3. Comportement électrochimique des ions titane en milieu chloro-fluoré LiCl-LiF

#### IV.3.1. Etude par voltammétrie cyclique

La composition choisie pour cette étude est celle de l'eutectique LiCl-LiF (70-30 mol%), possédant un rapport F/Cl de 0,43. Cette composition possède une température de fusion de 500 °C. La gamme de température choisie pour les expériences est comprise entre 550 et 700 °C.

La figure IV-19 représente les voltampérogrammes cycliques tracés à 0,1 V.s<sup>-1</sup> du solvant LiCl-LiF et celui du système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (2,11×10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup>) à 550 °C.

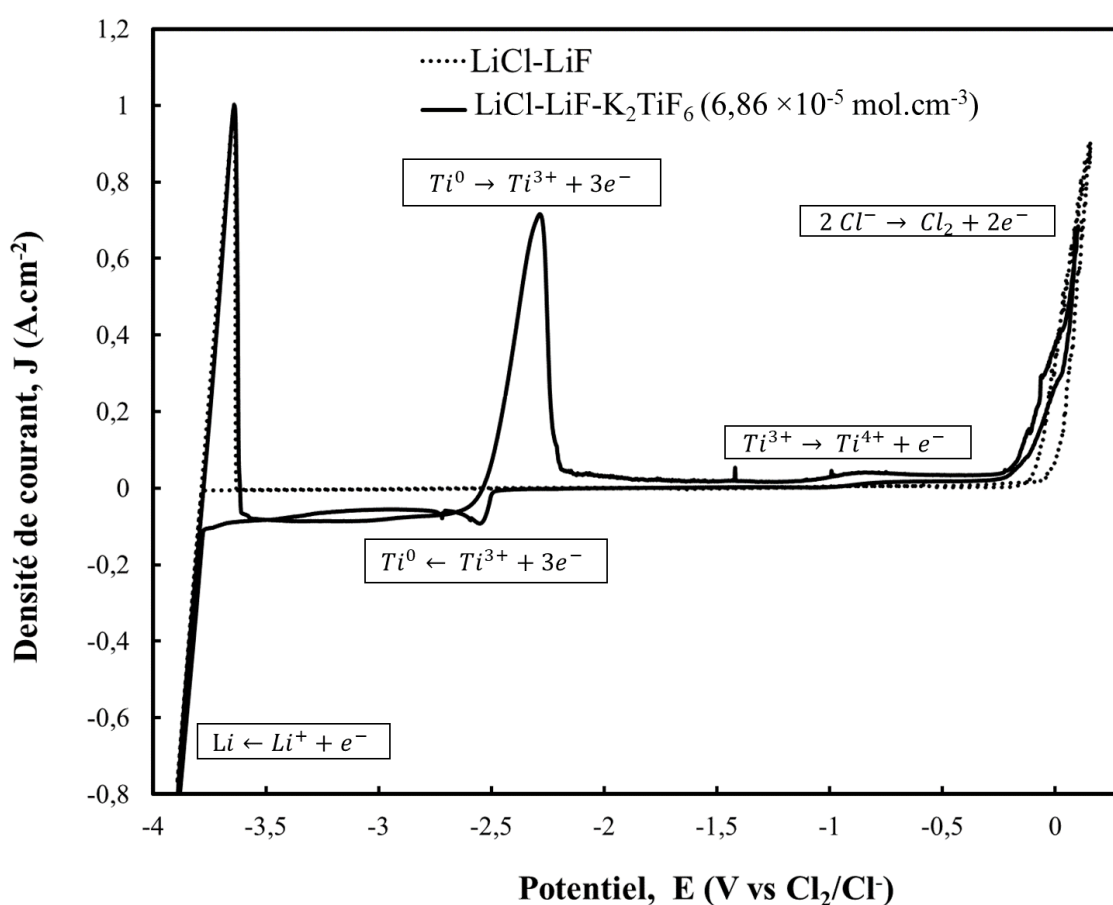


Figure IV-19 : voltammogrammes cycliques à 0,1 V.s<sup>-1</sup> du solvant (pointillés) et du système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (2,11×10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup>- 0,34 mass %, F/Ti = 87,2) (trait plein) à 550 °C.

E<sub>w</sub> : W, E<sub>aux</sub> : Mo et E<sub>ref</sub> : Mo.

Le voltammogramme expérimental enregistré pour le mélange eutectique LiCl-LiF, en pointillés dans la figure IV-19, présente un domaine d'électroactivité de 3,8 V vs Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>. Les seuls signaux observés correspondent aux réactions d'oxydoréduction du solvant. La limite

inférieure a été attribuée à la réduction du cation  $\text{Li}^+$  en  $\text{Li}^0$  et la limite supérieure à l'oxydation des anions  $\text{Cl}^-$  en dichlore gazeux  $\text{Cl}_2$ .

Le titane est introduit dans le sel fondu sous forme de  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  ( $\text{Ti}^{4+}$ ) et réduit à l'aide d'une plaque de titane en  $\text{Ti}^{3+}$  comme décrit dans l'étude sur le  $\text{LiCl-KCl}$ . La perte de masse de la plaque déterminée par pesée est cohérente avec la réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ .

Deux systèmes ont été observés après l'addition du soluté et d'une plaque de titane. Le premier, autour de  $-0,7 \text{ V vs Cl}_2/\text{Cl}^-$ , correspond à l'oxydation de  $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{Ti}^{4+}$ . Le second à  $-2,3 \text{ V vs Cl}_2/\text{Cl}^-$  est attribué à la réduction des ions  $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{Ti}^0$ .

- Influence de la vitesse de balayage

En utilisant la même méthode que précédemment, une étude de l'influence de la vitesse de balayage du potentiel sur la densité de courant du pic et le potentiel de pic a également été réalisée sur le système  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $2,11 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ). Les résultats obtenus, pour une série de voltammogrammes tracés pour des vitesses de balayage de potentiels comprises entre  $0,1$  et  $0,5 \text{ V.s}^{-1}$  sont présentés à la figure IV-20.

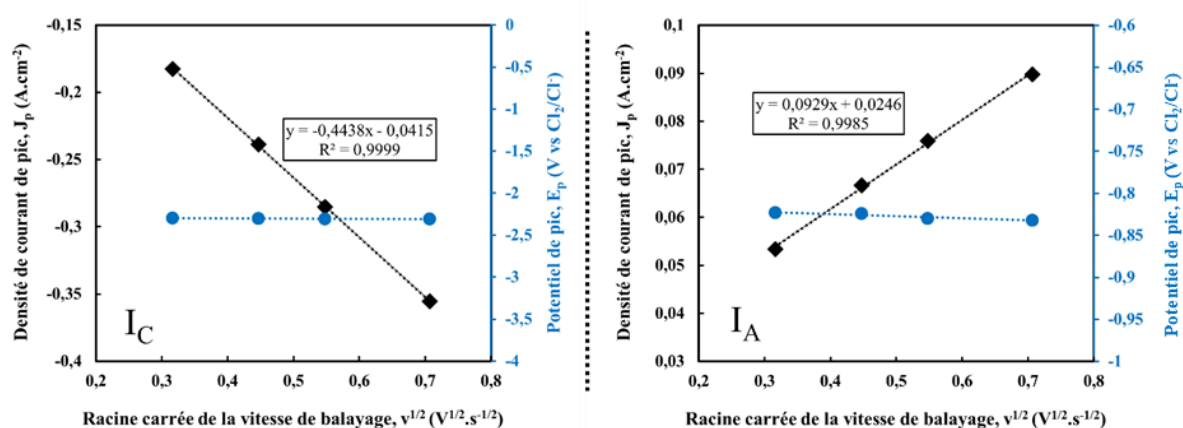


Figure IV-20 : courbes  $J_p = f(v^{1/2})$  et  $E_p = f(v^{1/2})$  réalisées à partir de voltammogrammes cycliques du système  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $2,11 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  - 0,34 mass %,  $F/\text{Ti} = 87,2$ ) tracés à différentes vitesses de balayage à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$E_w$  : W,  $E_{\text{aux}}$  : Mo et  $E_{\text{ref}}$  : Mo.

La densité de courant des pics  $I_A$  et  $I_C$  est directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. La linéarité entre  $J_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  est vérifiée et montre que le processus de réduction électrochimique est contrôlé par la diffusion des ions titane en solution. Une indépendance du potentiel de pic vis-à-vis de la vitesse de balayage est également obtenue pour les deux pics  $I_A$  et  $I_C$ .

Cette linéarité permet de vérifier les relations de Randles Sevcik (IV-6), pour un système soluble/soluble (pic  $I_A$ ) et Berzins et Delahay (IV-7), pour un système soluble/insoluble.

Pour une concentration en  $Ti^{3+}$  de  $2,11 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ , les valeurs des pentes des pics  $I_C$  et  $I_A$  des deux droites sont données par les relations suivantes :

$$I_C : \quad \frac{J_p}{v^{1/2}} = -0,4438 \text{ A.s}^{1/2} / V^{1/2} . \text{cm}^2 \quad (\text{IV-25})$$

$$I_A : \quad \frac{J_p}{v^{1/2}} = -0,0929 \text{ A.s}^{1/2} / V^{1/2} . \text{cm}^2 \quad (\text{IV-26})$$

- Influence de la concentration

A la figure IV-21 est présentée la variation de  $\frac{J_p}{v^{1/2}}$  en fonction de la concentration en ions  $Ti^{3+}$  dans le bain. La linéarité entre  $J_p / (v)^{1/2}$  et la concentration en ions  $Ti^{3+}$  est obtenue pour des concentrations comprises entre  $6,9 \times 10^{-5}$  et  $2,52 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ .

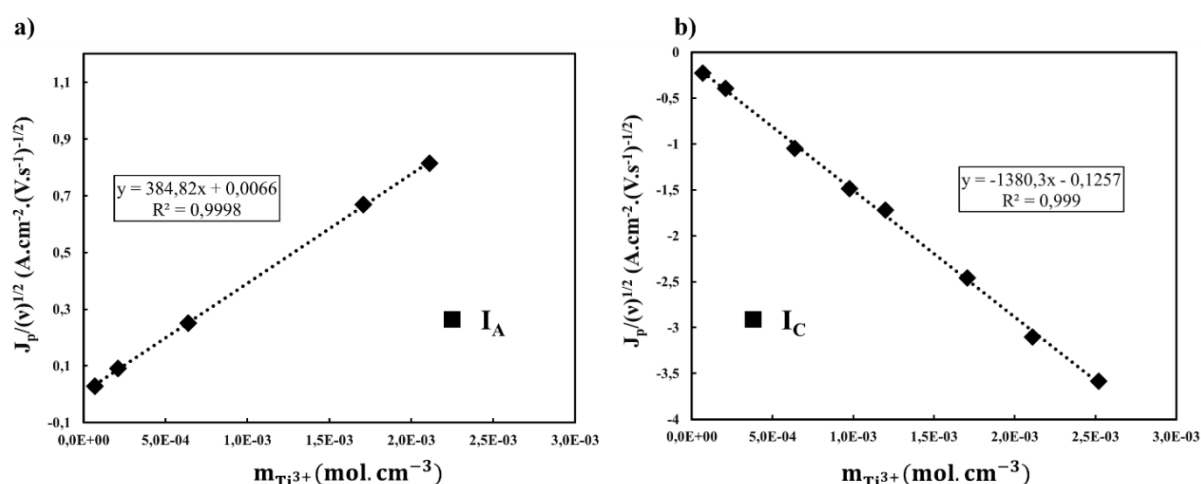


Figure IV-21 : évolution de la densité de courant des pics  $I_A$  et  $I_C$  en fonction de la concentration dans le système  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$  à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $E_w : W$ ,  $E_{aux} : Mo$  et  $E_{ref} : Mo$ .

### IV.3.2. Etude par voltammétrie à vague carrée

- Calcul du nombre d'électrons échangés

La figure IV-22, représente des voltammogrammes à vague carrée en réduction et en oxydation du système  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$  ( $2,11 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  et à une fréquence de balayage de  $25 \text{ Hz}$ . La figure montre un pic en oxydation  $I_A$  à un potentiel d'environ  $-0,7 \text{ V}$  vs  $Cl_2/Cl^-$  et un pic unique en réduction à environ  $-2,3 \text{ V}$  vs  $Cl_2/Cl^-$ .

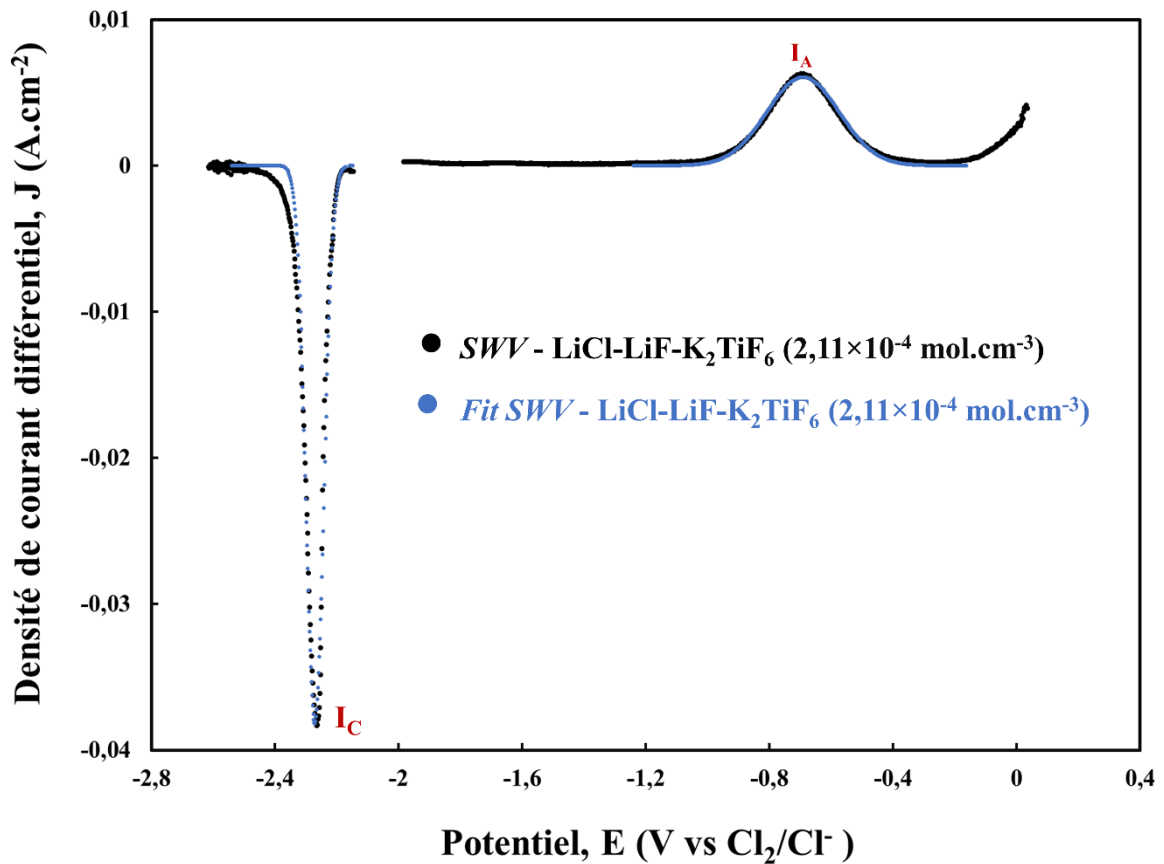


Figure IV-22 : voltammogrammes à vague carrée bruts et fittés à 25 Hz du système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (2,11×10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup> – 0,34 mass %, F/Ti = 87,2) à 550 °C. E<sub>w</sub> : W, E<sub>aux</sub> : Mo et E<sub>ref</sub> : Mo.

L'influence de la variation de la densité de courant différentiel du pic en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage des voltammogrammes à vague carrée en oxydation (I<sub>A</sub>) et en réduction (I<sub>C</sub>) a été étudiée. Les résultats obtenus pour des fréquences de balayage comprises entre 9 et 49 Hz sont présentés dans la figure IV-23.

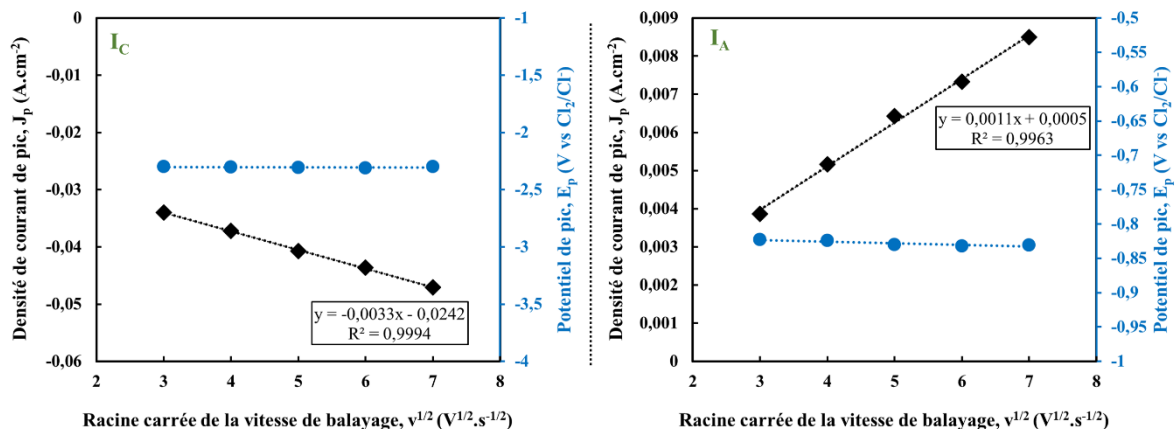


Figure IV-23 : courbes  $J_p = f(v^{1/2})$  et  $E_p = f(v^{1/2})$  réalisées à partir de voltammogrammes à vague carrée pour I<sub>A</sub> et I<sub>C</sub> du système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (2,11×10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup> – 0,34 mass%, F/Ti = 87,2) à 550 °C. E<sub>w</sub> : W, E<sub>aux</sub> : Mo et E<sub>ref</sub> : Mo.

Comme illustré dans la figure IV-23, la densité de courant différentiel des deux pics  $I_A$  et  $I_C$  varie linéairement avec la racine carrée de la fréquence de balayage. Par conséquent, il est possible de calculer le nombre d'électrons échangés pour ces deux pics à partir des données issues des voltammogrammes à vague carrée et de l'équation (IV-8). Le nombre d'électrons échangés au cours des réactions peut être calculé en mesurant la largeur à mi-hauteur  $W_{1/2}$  des pics  $I_A$  et  $I_C$  des courbes brutes et ajustées, en suivant l'équation (IV-8). Pour le pic  $I_C$  de la figure IV-22, le signal de la courbe brute n'étant pas symétrique, la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics est effectuée sur la partie gauche de la courbe, ce qui correspond à  $0,5 W_{1/2}$ . Sur l'ensemble des essais réalisés à différentes fréquences allant de 9 à 49 Hz, les valeurs moyennes du nombre d'électrons échangés pour les réactions associées aux pics  $I_A$  et  $I_C$  sont :

$$n_{I_A} = 0,98 \pm 0,02$$

$$n_{I_C} = 3,1 \pm 0,03$$

De ce qui précède, il peut être déduit que la réaction qui a eu lieu pour le pic  $I_A$  est la suivante :



La réduction des ions  $\text{Ti}^{3+}$  en milieu sel fondu LiCl-LiF, pic  $I_C$ , se fait en une seule étape avec échange de trois électrons selon la réaction :



L'étude par voltammétrie à vague carrée en présence d'un agent réducteur (Ti métal) a été effectuée dans le milieu salin étudié. La figure IV-24 présente la superposition des voltammogrammes à vague carrée du système LiCl-LiF- $\text{K}_2\text{TiF}_6$ .

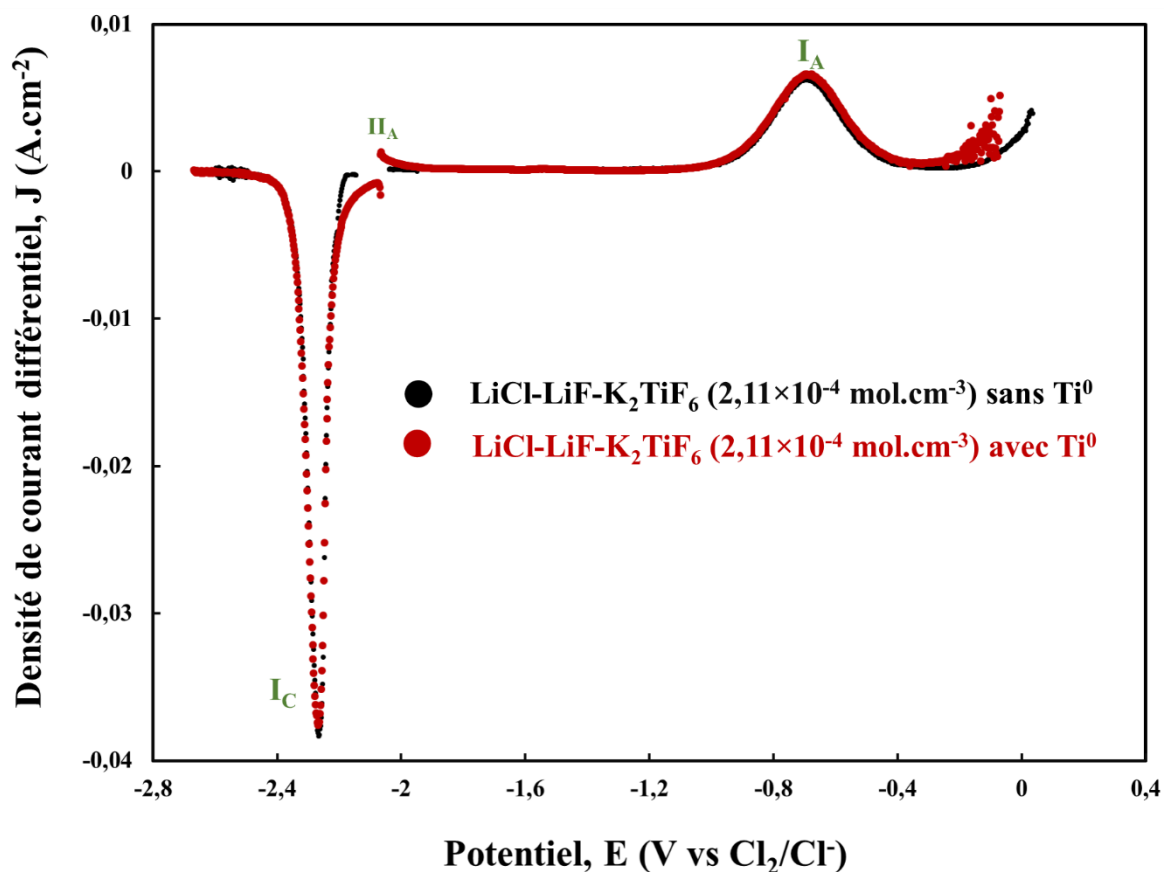


Figure IV-24 : superposition des deux voltammogrammes à vague carrée avec et sans présence d'une plaque de titane et à 25 Hz du système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ( $2,11 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  – 0,34 mass %, F/Ti = 87,2) à 550 °C.

Le voltammogramme à vague carrée tracé en présence d'une plaque de titane montre une similitude dans la partie réduction avec celui obtenu sans l'agent réducteur. En oxydation, il représente un pic I<sub>A</sub> à un potentiel d'environ -0,7 V vs Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>, et un signal II<sub>A</sub> autour de -2,19 V vs Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>. Le signal II<sub>A</sub> avec une densité de courant différentiel faible de 1 mA.cm<sup>-2</sup>. Selon l'étude précédente, ce pic peut être attribué à l'oxydation d'un complexe de Ti<sup>2+</sup> en Ti<sup>3+</sup> qui est minoritaire dans ce milieu salin.

Il peut donc être conclu que dans le milieu chloro-fluoré LiCl-LiF, l'espèce majoritairement présente dans le bain est Ti<sup>3+</sup> même lorsque Ti<sup>0</sup> est présent dans la solution.

### IV.3.3. Mesure des coefficients de diffusion

De manière analogue à l'étude dans LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, les coefficients de diffusion des ions Ti<sup>3+</sup> sont calculés à partir de l'exploitation des droites de densité de courant des pics (I<sub>A</sub> et I<sub>C</sub>) sur la racine carrée de la vitesse de balayage en fonction de la concentration des ions titane (figure IV-21). La pente de cette droite est proportionnelle à la racine carrée du coefficient de diffusion de l'espèce étudiée. Les valeurs des coefficients de diffusion ont été déterminés à

plusieurs températures comprises entre 550 °C et 650 °C. Les résultats sont présentés dans la figure IV-25.

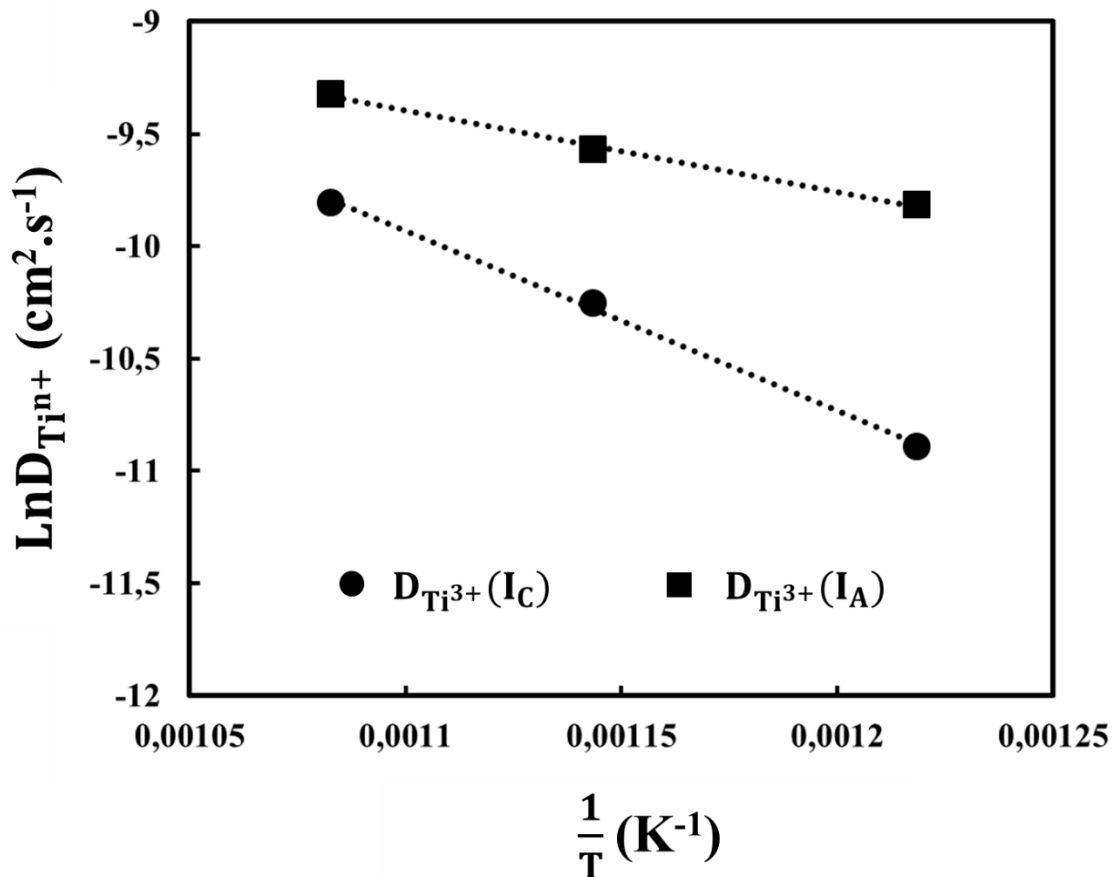


Figure IV-25 : courbes  $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour la gamme de température 550 – 650 °C du système LiCl-LiF- $\text{K}_2\text{TiF}_6$  ( $2,11 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ – 0,34 mass%, F/Ti = 87,2).

En comparant les coefficients de diffusion des ions titane obtenus dans cette étude avec la précédente, il peut être conclu que dans un milieu riche en ions fluorures, les coefficients de diffusion des ions titane sont plus faibles.

Le tableau IV-5, récapitule les valeurs des coefficients de diffusion des ions titane dans des sels chloro-fluoré recueillies dans la littérature et celles obtenues au cours de cette étude. Hormis la référence [156], il existe un bon accord entre les résultats de la littérature et ceux obtenus au cours de ces travaux.

Tableau IV-5 : données bibliographiques sur les valeurs du coefficient de diffusion du titane dans les systèmes chlorofluorés.

| Système  | Température (°C)                   | Concentration TiCl <sub>x</sub> (mol.cm <sup>-3</sup> ) | Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) | Référence             |            |
|--|------------------------------------|---|--|-----------------------|------------|
| LiF-NaF-KF-Ti <sup>3+</sup>                              | 500                                | 3,39×10 <sup>-4</sup>                                   | 2,6×10 <sup>-6</sup>   | [156]                 |            |
| LiF-BeF <sub>2</sub> -ZrF <sub>4</sub> -Ti <sup>3+</sup> | 500                                | 5,10×10 <sup>-4</sup>                                   | 1,0×10 <sup>-6</sup>   |                       |            |
| KCl-KF-Ti <sup>3+</sup>                                  | 650                                | -   | 3,9×10 <sup>-5</sup>   | [145]                 |            |
| LiCl-LiF-Ti <sup>3+</sup>                                | 650                                | 2,88×10 <sup>-4</sup>                                   | 3,2×10 <sup>-5</sup>   | [146]                 |            |
| LiCl-LiF-K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>                 | Ti <sup>3+</sup> (I <sub>c</sub> ) | 2,11×10 <sup>-4</sup>                                   | 550  | 1,86×10 <sup>-5</sup> | Ce travail |
|  |                                    |   | 600  | 3,52×10 <sup>-5</sup> |            |
|  |                                    |   | 650  | 5,50×10 <sup>-5</sup> |            |
|  | Ti <sup>3+</sup> (I <sub>A</sub> ) |   | 550  | 5,44×10 <sup>-5</sup> |            |
|  |                                    |   | 600  | 6,96×10 <sup>-5</sup> |            |
|  |                                    |   | 650  | 8,92×10 <sup>-5</sup> |            |

A partir de la pente des droites de la figure IV-25, deux relations de corrélation entre le coefficient de diffusion de l'espèce Ti<sup>3+</sup> et l'inverse de la température ont été obtenues et sont données comme suit :

$$\ln D_{\text{Ti}^{3+}(\text{I}_A)} = \frac{-3628,6}{T} - 5,4054 \quad (\text{IV-29})$$

$$\ln D_{\text{Ti}^{3+}(\text{I}_C)} = \frac{-8030,2}{T} - 1,0972 \quad (\text{IV-30})$$

Les valeurs d'énergie d'activation ainsi obtenues à partir des deux équations (IV-29) et (IV-30) sont répertoriées dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : énergies d'activation des pics I<sub>A</sub> et I<sub>C</sub> dans le système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>.

| Système                            | Energie d'activation (kJ.mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------|--|
| Ti <sup>3+</sup> (I <sub>A</sub> ) | 30,17  |
| Ti <sup>3+</sup> (I <sub>C</sub> ) | 66,76  |



Ces résultats sont proches de ceux obtenus dans le système précédent.

#### IV.3.4. Etude par chronopotentiométrie

- Détermination du courant limite de diffusion par chronoampérométrie :

De manière analogue à l'étude réalisée dans LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, le courant limite de diffusion a été mesuré en réalisant les points de polarisation à faible concentration de K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> : 2,11×10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup>. L'expression de la densité de courant limite obtenue par la technique de chronoampérométrie en normalisant par la concentration en ions titane utilisée est la suivante :

$$\frac{J_{lim}}{[Ti^{3+}]} = - 3,80 \times 10^2 \text{ A. cm. mol}^{-1} \quad (IV-31)$$

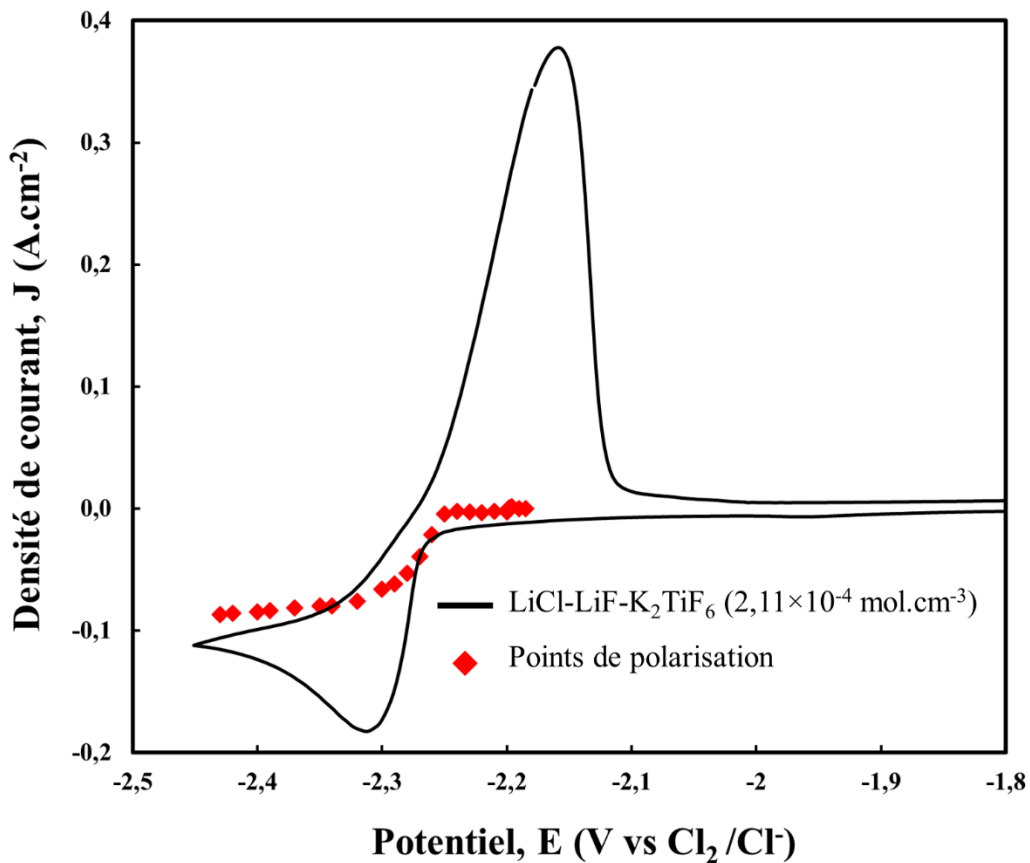


Figure IV-26 : en noir, voltammogramme cyclique du système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (2,11×10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup> ; 0,34 mass%, F/Ti = 87,2) et en rouge, points de polarisation obtenus dans le même système à 550 °C.

E<sub>w</sub> : W, E<sub>aux</sub> : Mo et E<sub>ref</sub> : Mo.

### IV.3.5. Etude par chronopotentiométrie inverse

#### a. Détermination des rendements faradiques de déposition

De manière analogue à l'étude réalisée dans le système LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, l'estimation des rendements faradiques de déposition pour le système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> a été effectuée pour des concentrations en K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> de 6,86×10<sup>-5</sup> et 2,11×10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup> avec et sans la présence de l'agent réducteur (plaque de titane).

- Etude en l'absence de l'agent réducteur (plaque de Ti métallique) :

La figure IV-27 présente des chronopotentiogrammes inverses obtenus pour le système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (6,86×10<sup>-5</sup> mol.cm<sup>-3</sup>) en absence d'une plaque de titane à différentes densités de courant allant de 23 à 40 mA.cm<sup>-2</sup> à 550 °C.

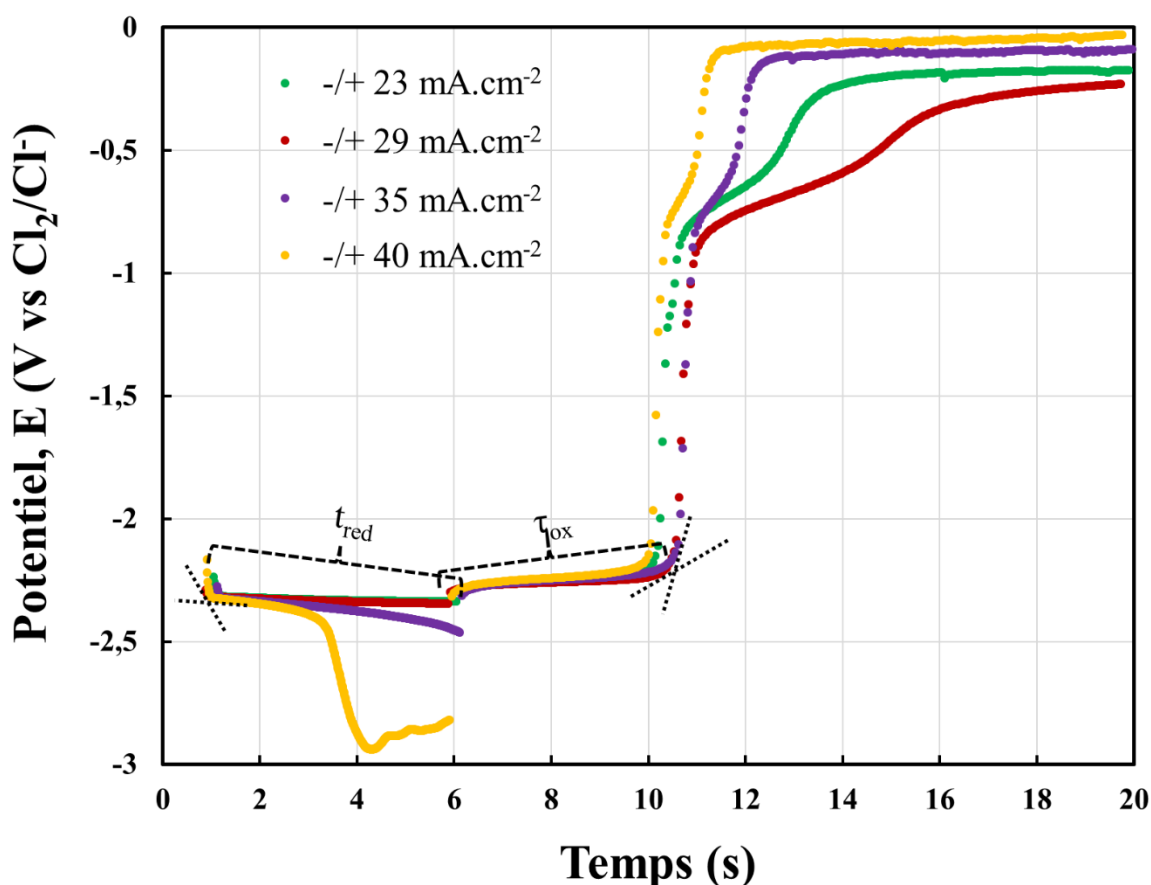


Figure IV-27: chronopotentiogrammes inverses du système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (0,0316 mol.kg<sup>-1</sup> ; 0,15 mass %, F/Ti = 194,45) à 550 °C, E<sub>w</sub> : W, E<sub>aux</sub> : Mo et E<sub>ref</sub> : Mo, t<sub>red</sub> = 5s.

Les chronopotentiogrammes inverses présentent quatre parties bien distinctes :

- le premier palier de 5 secondes correspond à la réduction des ions Ti<sup>3+</sup> en Ti<sup>0</sup> ;
- le second à l'oxydation du métal Ti<sup>0</sup> en Ti<sup>3+</sup> ;
- le troisième à l'oxydation des ions Ti<sup>3+</sup> en Ti<sup>4+</sup> ;

- le dernier à l'oxydation des ions  $\text{Cl}^-$  en dichlore gazeux.

La densité de courant limite de diffusion de l'espèce  $\text{Ti}^{3+}$  est dépassée dans ce cas entre 35  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et 40  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Les résultats des rendements faradiques estimés à partir du rapport des temps de transition, en fonction de la densité de courant imposée pour le système  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $6,86 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) sont présentés dans le tableau IV-7. En l'absence de l'agent réducteur, le rendement faradique est de l'ordre de 90 %. Ceci peut être expliqué par la quasi-absence de l'espèce  $\text{Ti}^{2+}$  qui donne lieu aux réactions de médiamutation qui abaissent les rendements.

Tableau IV-7 : rendements faradiques du système  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $6,86 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en absence d'une plaque de titane obtenus par chronopotentiométrie inverse.

| $t_{\text{red}}$ (s) | $T_{\text{ox}}$ (s) | $J$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) | $R_f$ (%) |
|----------------------|---------------------|--|-----------|
| 5                    | 4,40                | 23                                     | 88        |
| 5                    | 4,50                | 29                                     | 90        |
| 5                    | 4,50                | 35                                     | 90        |
| 5                    | 4.15                | 40                                     | 83        |

- Etude en présence de l'agent réducteur (plaque de Ti métallique)

Les résultats des essais réalisés en présence d'une plaque de titane dans le système  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  à des concentrations de  $6,86 \times 10^{-5}$  et  $2,11 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  ressemblent à ceux obtenus sans le titane métallique.

Les rendements faradiques de déposition du titane dans le système  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  atteignent environ 95 % (courbes bleues de la figure IV-28). En comparant les résultats des essais réalisés sans et avec la présence de l'agent réducteur (figure IV-28), il apparaît que l'ajout d'une plaque de titane ne permet qu'une légère augmentation du rendement faradique (5 %) contre 30 % dans le  $\text{LiCl-KCl}$ . Les rendements faradiques sont quasiment indépendants de la présence de l'agent réducteur lorsque  $\text{Ti}^{2+}$  est l'espèce minoritaire dans la solution.

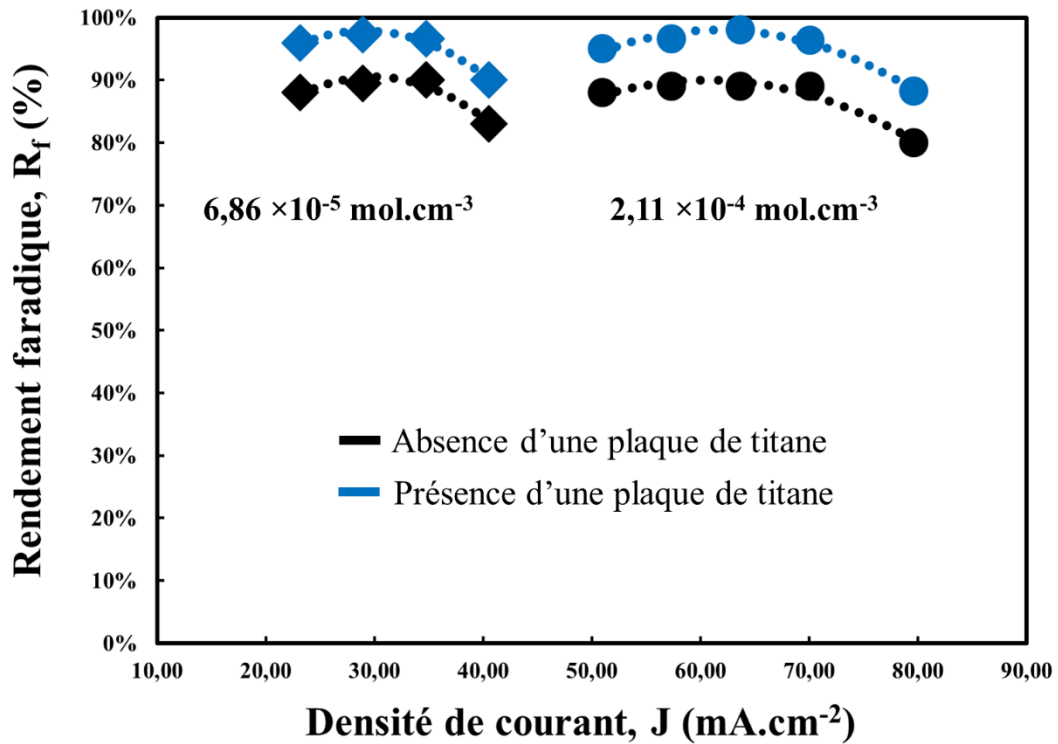


Figure IV-28 : évolution des rendements en fonction de la densité de courant de réduction dans le système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> à deux concentrations différentes 6,86×10<sup>-5</sup> et 2,11×10<sup>-4</sup> mol.cm<sup>-3</sup> avec et sans plaque de titane, à 550 °C.

$E_w : W$ ,  $E_{aux} : Mo$  et  $E_{ref} : Mo$ ,  $t_{red} = 5$  s.

### b. Détermination du courant limite de diffusion par chronopotentiométrie inverse

Comme pour le LiCl-KCl, le courant limite a été estimé par chronopotentiométrie pour une gamme de valeurs de concentration en K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> allant de 6,86×10<sup>-5</sup> à 2,93×10<sup>-3</sup> mol.cm<sup>-3</sup>. Cette étude vise à déterminer la densité de courant limite de diffusion pour chaque concentration en soluté utilisée tout en tenant compte de la croissance de la surface d'électrode à des concentrations élevées. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure IV-29. Cette figure montre qu'à faible concentration en ions titane, les valeurs de densité de courant limite estimées par les points de polarisation et la chronopotentiométrie inverse sont très proches. Lorsque la concentration augmente, la divergence entre les deux courbes apparaît comme dans le LiCl-KCl. A forte concentration la différence est de 0,34 A.cm<sup>-3</sup>, la densité de courant limite adoptée pour la réalisation des électro-raffinages de titane est celle obtenue par la technique de la chronopotentiométrie inverse.

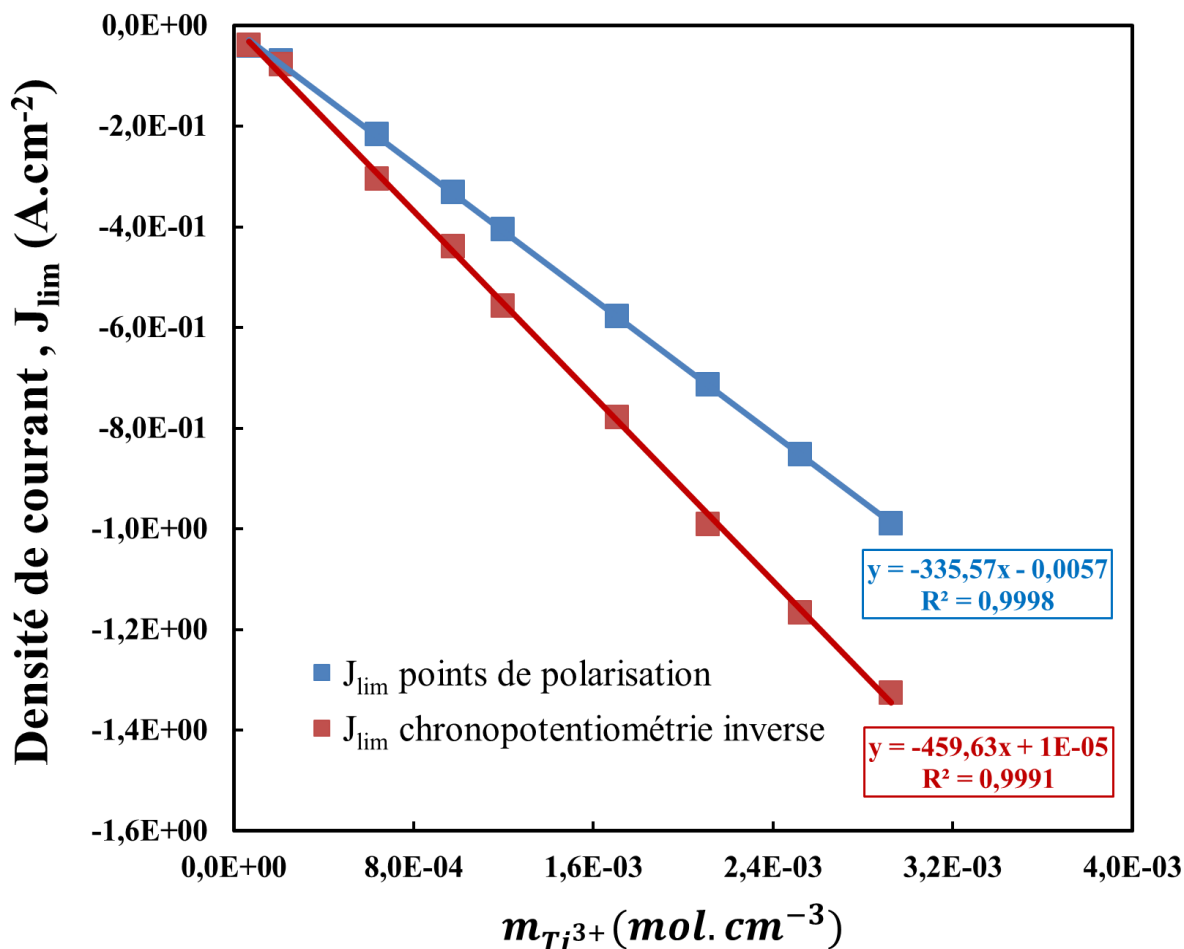


Figure IV-29 : évolution de la densité de courant limite de diffusion obtenue par points de polarisation et par la méthode de chronopotentiométrie inverse en fonction de la concentration en titane dans le système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (6,86×10<sup>-5</sup> à 2,93×10<sup>-3</sup> mol.cm<sup>-3</sup>; 0,15 à 4 mass %), à 550 °C.

$E_W$  : W,  $E_{aux}$  : Mo et  $E_{ref}$  : Mo.

### c. Conclusion

L'étude du comportement des ions titane dans un milieu riche en ions fluorure (LiCl-LiF) a montré la présence majoritaire de Ti<sup>3+</sup> dont la réduction a lieu en une seule étape avec un échange de trois électrons.

L'étude par voltammétrie à vague carrée a montré une présence minoritaire de Ti<sup>2+</sup> qui se manifeste par un signal en oxydation lorsqu'une plaque de titane est présente dans le milieu salin.

Les rendements faradiques de dépôt du titane, évalués par chronopotentiométrie inverse, dans le système LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> sont élevés (environ 90 %) et ne sont que légèrement augmentés (95 %) par la présence de l'agent réducteur. Ceci peut être expliqué par la présence d'un complexe chloré de Ti<sup>3+</sup> à côté du complexe fluoré qui se réduit probablement

en  $Ti^{2+}$  en présence d'une plaque de titane et c'est ce qui cause l'augmentation de 5 % des rendements.

Les résultats obtenus dans  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$  sont donc plus favorables au développement d'un procédé électrolytique de production de titane métallique.

#### IV.4. Caractérisation par diffraction des rayons X des sels étudiés

Des analyses en diffraction des rayons X du sel après solidification ont été réalisées. Même si ce type d'analyse n'est pas représentatif du milieu liquide en température, il peut être complémentaire aux résultats acquis par les techniques électro-analytiques.

##### IV.4.1. Analyse par DRX du sel $LiCl-KCl-K_2TiF_6$

Le milieu salin  $LiCl-KCl-K_2TiF_6$  solidifié est caractérisé par DRX. La figure IV-30 présente une photographie d'une section transversale du sel. Elle montre la présence de deux couches, une majoritaire claire qui constitue environ 60 % du sel (en masse) et une autre moins importante de couleur noire grisâtre présentant 40 % de celui-ci. Un phénomène similaire a été décrit dans la littérature par Haarberg *et al.* [154] dans une étude sur le système  $LiCl-KCl-TiCl_2$ . Ces auteurs indiquent qu'une boue noire apparaît directement après l'introduction du soluté  $TiCl_3$  et d'une plaque de titane dans le bain fondu. Ces mêmes auteurs ont suggéré que cette couche était formée en partie par la réaction de médirotation et en partie par les particules de titane détachées de la cathode après l'électrolyse. Haarberg *et al.* ont réalisé une analyse chimique sur des échantillons prélevés de la couche noire et ont montré la présence d'une phase  $TiCl_x$  avec des concentrations 3 à 15 fois supérieures (7,2 mass %) à celles du milieu salin étudié (2 mass %).



Figure IV-30 : photographie d'une coupe transversale du sel solidifié  $LiCl-KCl-K_2TiF_6$  après les études de chimie analytique.

L'analyse en DRX a été réalisée sur les deux parties du sel  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  solidifié. Les résultats sont présentés dans la figure IV-31.

L'équipement de DRX est situé à l'extérieur de la boîte à gants, il est donc indispensable de préparer les échantillons salins sensibles à l'air ( $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon et de couvrir la surface avec un film de Kapton. Ce matériau est utilisé car il a une bonne transparence aux rayons X mais il entraîne une bosse de diffusion aux faibles angles.

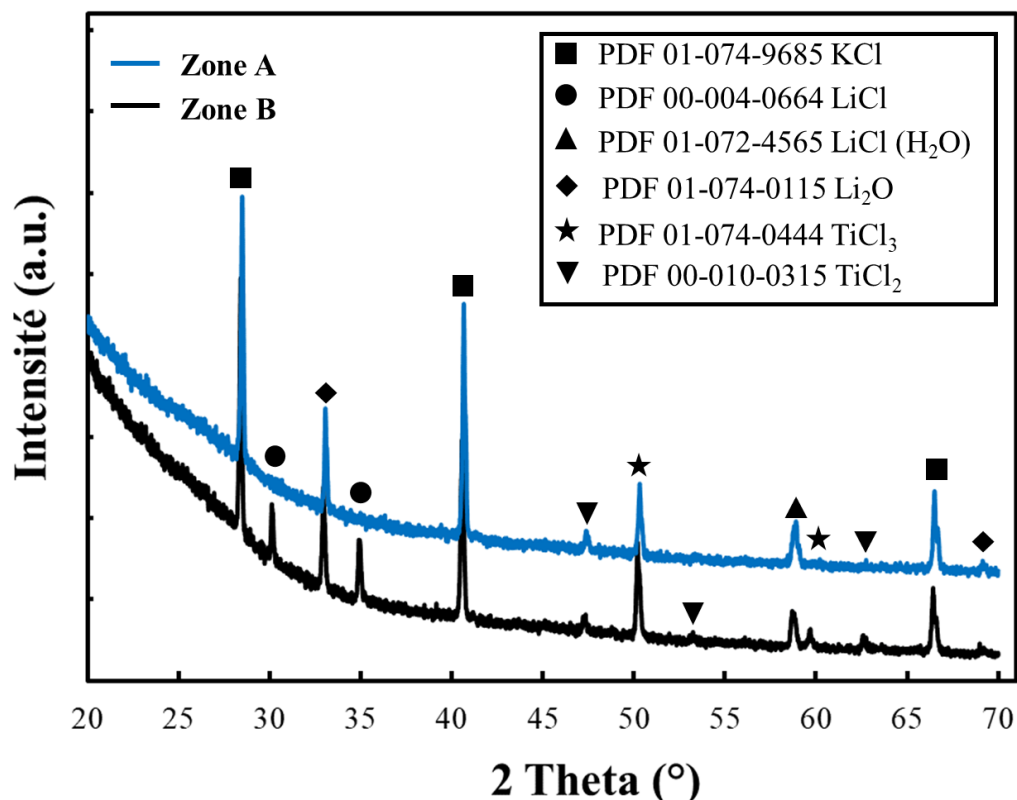


Figure IV-31 : diagrammes de diffraction des rayons X des zones A et B du sel  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  solidifié après 18 jours de manipulation électro-analytique.

Les résultats de l'indexation des diagrammes de DRX des zones A et B du sel solidifié sont résumés dans le tableau IV-8.

Tableau IV-8 : résultats de l'indexation des diagrammes de DRX.

| Zone du sel | Phases présentes par DRX |     |                               |                       |                 |                 |
|-------------|--------------------------|-----|-------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
|             | LiCl                     | KCl | LiCl ( $\text{H}_2\text{O}$ ) | $\text{Li}_2\text{O}$ | $\text{TiCl}_3$ | $\text{TiCl}_2$ |
| A           | x                        | ✓   | ✓                             | ✓                     | ✓               | ✓               |

|   |   |   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
|---|---|---|---|---|---|---|

Les deux diagrammes présentent une similitude et mettent en évidence la présence des pics majoritaires attribués au sel (LiCl-KCl), d'autres à l'oxyde de lithium sous forme de  $\text{Li}_2\text{O}$  et, enfin, des pics de faible intensité correspondant à  $\text{TiCl}_3$  et  $\text{TiCl}_2$ .

Les résultats de cette analyse par DRX sont en bon accord avec ceux obtenus par voltammétrie. Plus particulièrement, dans le milieu salin  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$ , deux complexes chlorés ( $\text{TiCl}_3$  et  $\text{TiCl}_2$ ) coexistent ce qui valide l'hypothèse d'un mécanisme de réduction en deux étapes des ions  $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{Ti}^0$ .

La présence de pics attribués au  $\text{LiCl}(\text{H}_2\text{O})$  peut être due à une hydratation du sel lors de l'analyse.

#### IV.4.2. Analyse par DRX du sel $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur le sel  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  solidifié. La photographie de la figure IV-32 du sel solide montre la présence de deux couches : une majoritaire claire et une autre moins importante de couleur noire grisâtre. Les deux zones A et B observées ont été analysées par DRX. Les résultats sont présentés dans la figure IV-33.

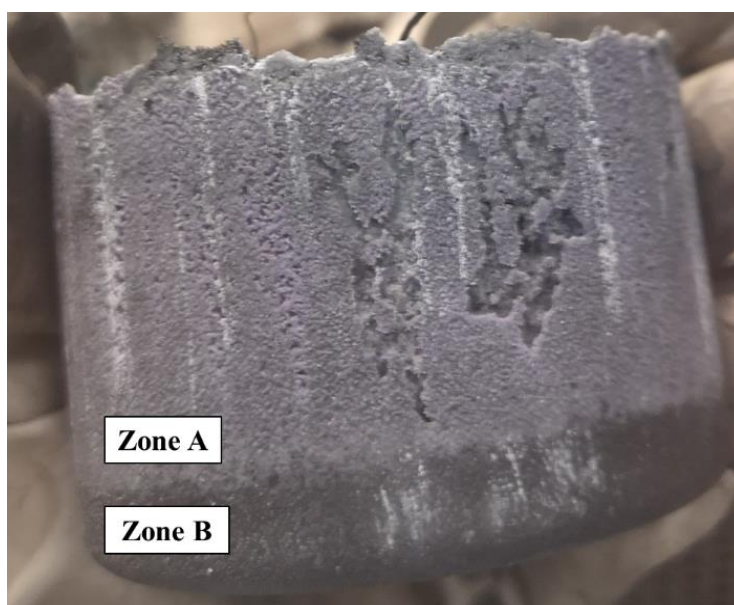


Figure IV-32 : photographie d'une coupe transversale du sel solidifié  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  après les études de chimie analytique.

Les deux diagrammes de DRX présentent une forte similitude. Leur indexation montre la présence de pics majoritaire correspondant à la composition saline ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{KCl}$ ). Des pics de  $\text{K}(\text{ClO}_3)$  et de  $\text{Li}_2\text{O}$  sont également observés. Le titane est présent sous la forme métallique et d'un complexe fluoré  $\text{TiF}_3$ . Aucun complexe chloré n'est détecté. Les résultats de la DRX



complètent ceux obtenus par voltammétrie et confirment ainsi que le complexe majoritairement présent dans le système LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> est TiF<sub>3</sub>.

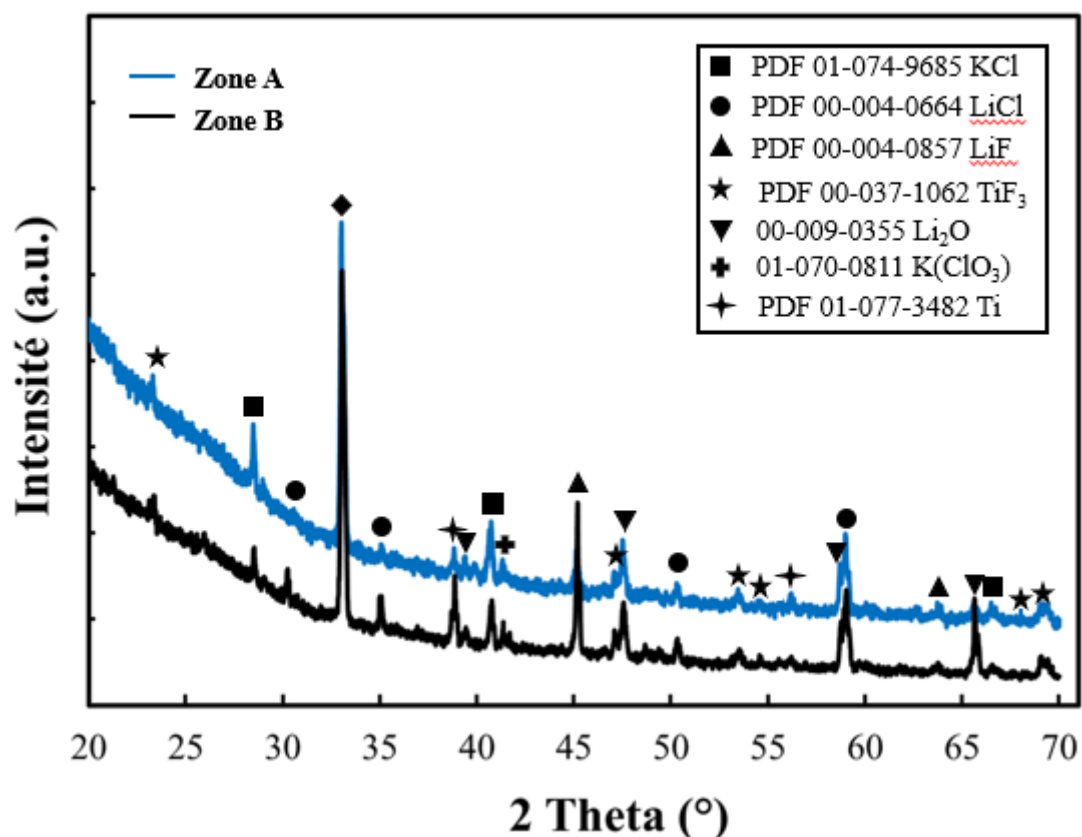


Figure IV-33 : diagrammes de diffraction des rayons X des zones A et B du sel LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> solidifié après 50 jours de manipulation en électrochimie analytique et en électro-raffinage.

#### IV.4.3. Conclusion sur l'analyse par DRX des deux sels étudiés

L'analyse DRX réalisée sur les sels LiCl-KCl et LiCl-LiF a fait apparaître des différences majeures, résumées ci-après :

- pour le système à faible concentration en ions fluorures, LiCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (F/Ti=6), le titane est présent sous la forme de complexes chlorés de Ti<sup>3+</sup> et Ti<sup>2+</sup> ;
- dans le cas d'un système riche en ions fluorures, LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (F/Ti=194), le titane est présent sous la forme d'un seul et unique complexe TiF<sub>3</sub>.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par les techniques d'électrochimie analytique à savoir que la réduction des ions Ti en métal a lieu en deux étapes pour le premier sel et en une seule étape pour le second bain. Le changement de mécanisme de réduction entre les deux sels étudiés semble donc principalement lié à la nature du complexe stable en solution.

## IV.5. Etude de l'électro-dissolution de l'oxycarbure de titane

La stabilité de l'anode en oxycarbure de titane a été testée par immersion du matériau dans LiCl-LiF à 580 °C. Les voltammogrammes tracés sur 24 heures ne montrent aucune évolution de la solution, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de signaux électrochimiques supplémentaires liés à la présence de titane et que le niveau d'ions oxygène est inchangé.

### IV.5.1. Potentiel de dissolution de l'anode en $TiC_xO_y$

Les voltammogrammes cycliques obtenus sur une électrode de travail en tungstène dans LiCl-LiF et LiCl-LiF- $K_2TiF_6$  et la courbe de dissolution anodique de l'oxycarbure de titane dans LiCl-LiF- $K_2TiF_6$  à 580°C sont présentés sur la figure IV-34.

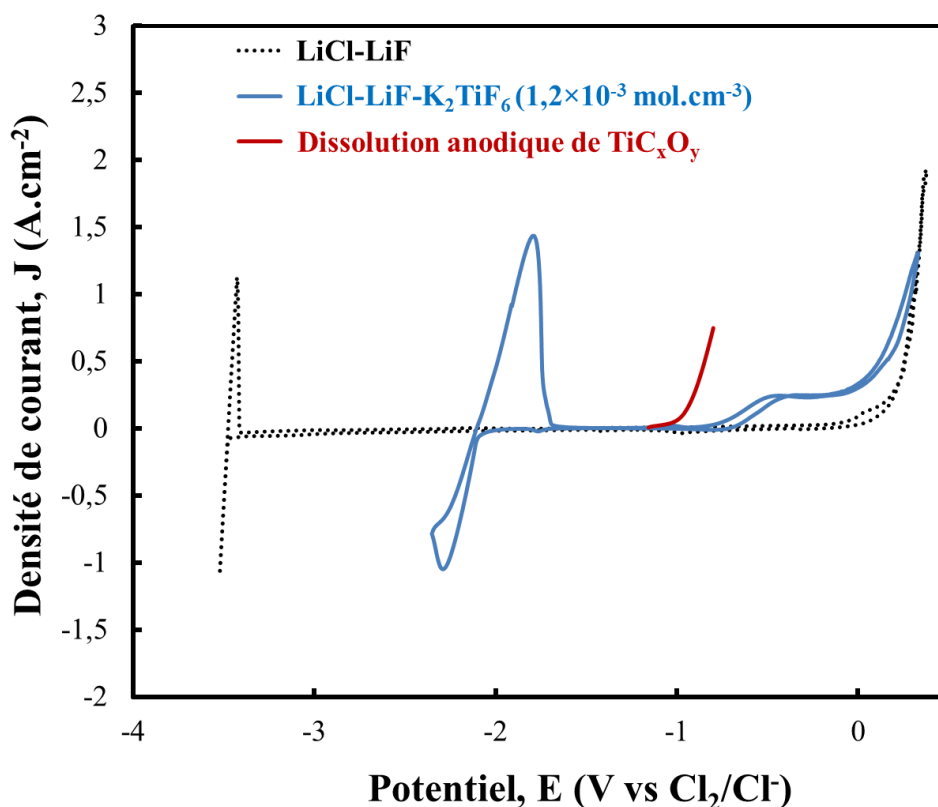


Figure IV-34 : voltammogrammes cycliques du solvant LiCl-LiF (noir) et du système LiCl-LiF- $K_2TiF_6$  ( $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) (bleu) et la courbe de polarisation anodique du  $TiC_xO_y$  (rouge) à 580 °C.

L'oxycarbure de titane est un matériau stable dont le potentiel de dissolution anodique est supérieur à -0,8 V vs.  $Cl_2/Cl^-$  contre -2,3 V vs.  $Cl_2/Cl^-$  pour le titane métal. En outre, son potentiel de dissolution est proche du potentiel du couple  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  (-0,7 V vs.  $Cl_2/Cl^-$ ). Il est donc important d'appliquer une faible densité de courant lors de l'électrodissolution de l'oxycarbure de titane pour éviter la formation des ions  $Ti^{4+}$  qui peuvent donner lieu aux réactions de

médiamutation et donc la chute des rendements faradiques. A  $-0,9$  V vs.  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ , de nombreux matériaux se dissolvent. Seul le tungstène peut être utilisé comme amenée de courant sans être dissous pour maintenir le  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  dans le sel fondu.

#### IV.5.2. Analyse des gaz émis à l'anode par spectromètre de masse

La nature et la proportion des gaz anodiques émis lors de l'électrodissolution de  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  ont été déterminées par spectrométrie de masse. L'étalonnage du CO et  $\text{CO}_2$  dans l'argon est réalisé à l'aide de trois bouteilles de gaz (Ar, CO et  $\text{CO}_2$ ) et d'une platine de mélange des gaz munie de débitmètre massiques.

Le spectromètre de masse a été ensuite placé à la sortie des gaz de la cellule électrochimique où le matériau d'anode est polarisé. Un flux d'argon balaie en permanence le ciel de la cellule d'électrolyse, et évacue les gaz anodiques produits vers le spectromètre de masse. L'étude a été réalisée dans la plage de densité de courant allant de  $37 \text{ mA/cm}^2$  à  $200 \text{ mA/cm}^2$ . Les résultats de cette analyse sont présentés dans la figure IV-35.

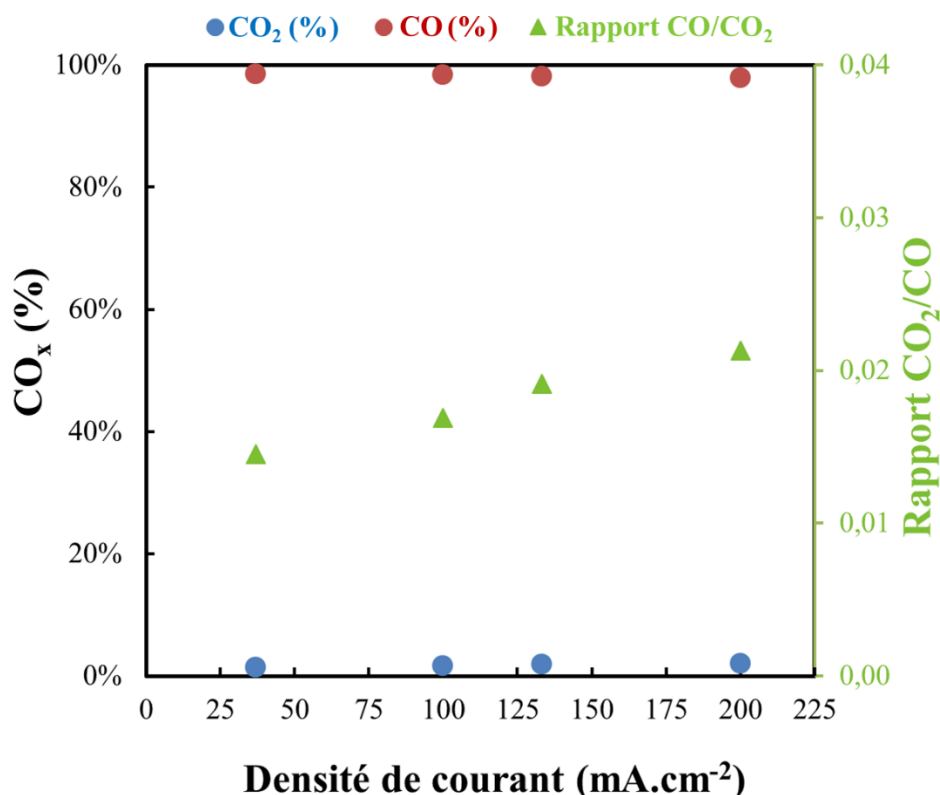


Figure IV-35 : évolution des gaz anodiques au cours de l'électro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane dans le système :  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à différentes densités de courant appliquées.

Dans la plage de densité de courant utilisée, le gaz produit est majoritairement CO avec des traces de CO<sub>2</sub>. La Figure 35 illustre les variations de proportion de ces deux gaz en fonction de la densité de courant : 98,6 % de CO et 1,43 % de CO<sub>2</sub> à 37 mA/cm<sup>2</sup>, et 98 % de CO et 2 % de CO<sub>2</sub> à 200 mA/cm<sup>2</sup>. Ces résultats montrent une légère variation de la concentration de gaz avec la densité de courant appliquée. Lorsque cette dernière augmente, la proportion de CO<sub>2</sub> augmente et celle de CO diminue. Il est donc préférable d'avoir une faible densité de courant pour privilégier la formation de CO et respecter ainsi la réaction de dissolution de l'oxycarbure de titane sans produire du carbone ou d'oxygène libre qui contamineront le titane produit à la cathode.

## IV.6. Conclusion du chapitre IV

Sur la base des résultats obtenus, il a été possible d'établir le mécanisme de réduction des ions  $Ti^{3+}$  en Ti métal dans le premier sel étudié ( $LiCl-KCl-K_2TiF_6$ ). Ainsi, ce mécanisme se produit en deux étapes (IV.32) et (IV.33) :



Dans le même temps, il a été montré que ce mécanisme reposait sur une seule étape (IV-34) dans le second sel étudié ( $LiCl-LiF-K_2TiF_6$ ), avec échange de trois électrons :



La chronopotentiométrie inverse a été utilisée pour déterminer le rendement faradique en fonction des conditions opératoires. L'étude du comportement des ions titane dans les sels fondus utilisés a également été réalisée avec et sans la présence d'un agent réducteur (plaque de titane) pour simuler le dépôt électrolytique présent dans la cellule d'électrolyse. Les résultats montrent :

- qu'en milieu  $LiCl-KCl-K_2TiF_6$  ( $F/Ti=6$ ), les rendements sont d'environ 50%. En présence d'une plaque de Ti, ils augmentent à 80%. La présence du réducteur permet de convertir une partie des ions  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{2+}$  diminuant ainsi l'impact de la réaction de médiamutation (équation IV-2) qui consomme le Ti métallique. Le comportement électrochimique du titane à faible concentration en fluorure est complexe, il implique à minima la présence de deux complexes de titane,  $TiCl_3$  et  $TiCl_2$ , comme le montrent les études électro-analytique et le confirme l'analyse par diffraction des rayons X ;
- qu'en milieu chloro-fluoré  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$  ( $F/Ti=87$ ), les rendements faradiques sont de 90% et sont peu influencés par la présence de la plaque de titane (95%). Ce résultat est cohérent avec les études d'électrochimie-analytique montrant que la réduction de  $Ti^{3+}$  se produit majoritairement en une seule étape avec une légère présence de l'intermédiaire réactionnel  $Ti^{2+}$  (observé par la technique de voltamétrie à vague carrée) et avec les analyses DRX montrant la présence d'un complexe unique de titane fluoré,  $TiF_3$ . L'ensemble de ces résultats montre que le système le plus prometteur pour développer un procédé d'électrolyse est  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$ .

La dissolution anodique du matériau d'anode de type oxycarbure de titane ( $TiC_xO_y$ ) a été étudiée dans  $LiCl-LiF$  et  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$ . L'oxycarbure de titane est un matériau très stable car

en effet il possède un potentiel de dissolution élevé. Le potentiel de dissolution du  $TiC_xO_y$  est proche du potentiel du couple  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ . Ainsi, lors de l'électro-raffinage, il sera nécessaire de contrôler la densité de courant appliquée pour éviter la formation de  $Ti^{4+}$  et, donc, à nouveau la formation de la réaction de médiamutation et, par conséquent, la chute des rendements. Au cours de l'électro-raffinage de  $TiC_xO_y$ , les gaz CO et  $CO_2$  sont libérés. CO est le gaz majoritairement présent, il représente plus de 98% du gaz libéré si la densité de courant utilisée est faible sinon, sa concentration diminue et celle de  $CO_2$  augmente. La densité de courant anodique limite est de  $37 \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $580 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les paramètres électrochimiques optimisés dans ce chapitre ont ensuite été utilisés pour réaliser des dépôts de titane métallique. Les résultats des électro-raffinages sont présentés et discutés dans le chapitre suivant.

## Chapitre V. Electro-dissolution d'une anode en oxycarbure de titane dans le milieu sel fondu optimisé

---

Après avoir étudié le mécanisme de réduction des ions titane dans deux milieux fondus différents, l'électrolyte  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  est celui qui permet de stabiliser en majorité l'espèce  $\text{Ti}^{3+}$  sans avoir à l'opposer à des conditions réductrices (pas d'influence de l'agent réducteur sur la stabilité de  $\text{Ti}^{3+}$ ) et permet d'avoir les meilleurs rendements faradiques, il a donc été sélectionné pour les études d'électro-raffinage. Ce chapitre sera consacré à la réalisation de dépôts électrolytiques.

Les dépôts sont obtenus par électro-raffinage à partir de deux matériaux d'anode différents : une plaque de titane et un barreau d'oxycarbure de titane. L'électro-dissolution d'une plaque de titane est réalisée dans un premier temps pour optimiser les conditions opératoires d'électrodéposition à savoir la température et la densité de courant. De la même manière, cette démarche a permis de vérifier les valeurs de rendements faradiques estimés par chronopotentiométrie inverse. L'oxycarbure de titane sera utilisé ultérieurement dans les expériences d'électro-raffinage pour extraire du titane métallique. Dans une dernière partie, la pureté du titane métallique ainsi extrait sera évaluée.

Ce chapitre sera donc subdivisé en trois parties :

- la première sera consacrée à une étude bibliographique de l'électrodéposition du titane métallique dans différents sels fondus et à différentes températures de travail, de l'électro-raffinage des anodes en oxycarbonitride de titane et en oxycarbure de titane, de l'analyse des gaz émis à l'anode lors du processus d'électro-dissolution et de la caractérisation des dépôts cathodiques ;
- la deuxième partie se focalisera sur l'optimisation des paramètres opératoires d'électro-dissolution d'une anode en titane à deux températures de  $580^\circ\text{C}$  et à  $700^\circ\text{C}$ , la présentation des résultats d'électrolyse (courbes de polarisation anodique et cathodique) et sur les caractérisations des dépôts de titane formés à la cathode ;
- la dernière partie sera dédiée à l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane et à l'évaluation de la pureté des dépôts cathodiques de titane via la détermination de la teneur en carbone et en oxygène susceptible d'y être présents.

## V.1. Etat de l'art sur l'électrodéposition du titane métallique

Divers travaux ont été réalisés sur l'extraction du titane métallique par électro-raffinage dans les sels fondus soit d'une anode en titane soit d'une anode en oxycarbure de titane  $TiC_xO_{1-x}$ .

Kang *et al.* [157] se sont intéressés à l'électrodéposition du titane dans un milieu de chlorure fondu,  $CaCl_2-TiCl_2$ , à 900 °C par électro-raffinage d'une plaque de titane métallique. Plusieurs densités de courant sont utilisées pour évaluer les rendements faradiques de déposition. Après l'électrolyse, la cathode est recouverte d'un mélange de dépôt de titane et de sel. Le sel est éliminé par un lavage à l'acide chlorhydrique dilué (1 mol.l<sup>-1</sup>) dans une cuve à ultrasons. Le dépôt de Ti est lavé à l'eau puis filtré. Les rendements faradiques obtenus par pesée du dépôt sont présentés dans le tableau V-1. Ce dernier montre l'évolution des rendements faradiques en fonction de la densité de courant appliquée.

Tableau V-1 : rendements faradiques du dépôt de titane par réduction de l'espèce  $Ti^{2+}$  en fonction de la densité de courant correspondante [158].

| Cathodic Current Density (A/cm <sup>2</sup> ) | Cathodic Current Efficiency (Pct) | Relative Standard Deviation (Pct) |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0.1   | 23.74                             | 15.27                             |
| 0.3   | 45.69                             |                                   |
| 0.5   | 64.40                             |                                   |
| 0.7   | 59.15                             |                                   |
| 0.9   | 42.34                             |                                   |

Electrolytic condition:  $[TiCl_2] = 5$  wt pct;  $T = 1173$  K (900 °C).

Le tableau V-1 montre que les rendements faradiques d'électrodéposition du titane augmentent avec la densité de courant appliquée jusqu'à atteindre 64 % pour une valeur limite de courant de 0,5 A.cm<sup>-2</sup>. Au-delà de cette valeur, le rendement faradique diminue.

Le titane déposé à la cathode a un aspect dendritique et a une taille moyenne de grains de 500 µm. Ces auteurs ont également évalué la qualité du produit par ICP-AES et par analyseur azote/oxygène. Les résultats sont présentés dans le tableau IV-2 et montrent que la teneur en impureté dans le dépôt répond à la norme de poudre de titane de haute pureté (grade 4N5).



Tableau V-2 : résultats analytiques du produit en titane obtenu après électrolyse [158].

|                                      | Impurity Elements |     |    |    |    |    |    |    |
|--------------------------------------|-------------------|-----|----|----|----|----|----|----|
|                                      | C                 | O   | N  | Fe | Si | Ni | Cr | Al |
| High-purity titanium (4N5 grade)/ppm | 50                | 300 | 50 | 50 | 40 | 20 | 10 | 25 |
| Present work/ppm                     | 51                | 240 | 57 | 43 | 38 | 20 | 6  | 10 |

Weng *et al.* [158] ont étudié l'électrodéposition du titane dans le sel fondu NaCl-KCl-TiCl<sub>x</sub> à différentes températures (750, 800 et 950 °C). Ces auteurs ont également utilisé une anode en titane pour les expériences d'électro-raffinage. Une série d'investigations a porté sur l'étude de l'influence de la température sur la morphologie du dépôt électrolytique de titane. Cette étude a montré que la taille des cristallites de Ti augmente avec l'augmentation de la température. Le dépôt réalisé à 750 °C a une forme pulvérulente, tandis qu'à 800 et 900 °C, il se présente sous une forme plutôt massive avec une structure granulaire de type dendritique.

L'étude menée par Wang *et al.* [159] s'est concentrée sur l'électro-raffinage d'une céramique en oxycarbonitride de titane de stœchiométrie TiC<sub>0,25</sub>O<sub>0,25</sub>N<sub>0,5</sub> dans le milieu salin NaCl-KCl-TiCl<sub>2</sub>. Selon les auteurs, la dissolution anodique de l'anode en TiC<sub>0,25</sub>O<sub>0,25</sub>N<sub>0,5</sub> libère des ions Ti<sup>2+</sup> dans le sel fondu et produit simultanément du monoxyde de carbone et du diazote gazeux. Le titane électrodéposé à la cathode présente des teneurs en C, O et N inférieure à 300 ppm.

Jewell *et al.* ont présenté les résultats de leurs recherches sur le procédé Chinuka via un article [160] qui traite de la production, de l'électrolyse des anodes d'oxycarbure et de l'analyse des produits anodiques et cathodiques par DRX, MEB/EDS et ICP. Ces auteurs se sont également intéressés à l'analyse du sel par ICP. La production d'anodes en oxycarbure de titane a été réalisée par réduction carbothermique de minerais de titane impurs conduisant à un produit Ti<sub>2</sub>CO avec présence d'impuretés résiduelles telles que, Al, Ca, Cr, Fe et Si. Les expériences d'électro-raffinage de ce matériau d'anode ont été réalisées dans un milieu sel fondu de type NaCl-KCl (44-56 mol%) porté à 450 °C. Les dépôts cathodiques analysés par DRX correspondent à du titane métallique pur. L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré que les dépôts de titane sont constitués de cristallites ou de poudre de titane métallique dont la taille de particules est comprise entre 1 et 30 µm. L'analyse par ICP du produit cathodique a révélé que la teneur en titane du dépôt est supérieure à 99,7 mass%. Les impuretés résiduelles proviennent de l'anode Ti<sub>2</sub>CO impure. Ces impuretés ont également été observées à faible concentration par ICP dans l'électrolyte. Selon les auteurs, une faible concentration en impuretés s'explique par la formation de chlorures volatils, tels que AlCl<sub>3</sub> ou SiCl<sub>4</sub>.

La nature des espèces de titane résultant de l'électro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane a été étudiée par plusieurs chercheurs :

- Jiao et Zhu [75] ont effectué l'électro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane dans un sel fondu NaCl-KCl à une température de 800°C. Ils ont montré que le titane présent dans  $Ti_2CO$  se dissout sous forme d'ions  $Ti^{2+}$  avec émission du monoxyde de carbone, le titane formé à la cathode contient une quantité d'oxygène inférieure à 300 ppm ;
- Kjos *et al.* [161] ont étudié l'électro-raffinage d'une anode de  $TiC_xO_y$  en milieu salin NaCl- $Na_3AlF_6$ - $TiCl_3$  à 730 °C. Un sel fondu avec des fluorures a été utilisé pour complexer les ions titane et déstabiliser les ions  $Ti^{2+}$ . Lorsque l'oxycarbure de titane est polarisé anodiquement, les composants de l'anode se dissolvent sous forme d'ions  $Ti^{3+}$ , suivis d'un dégagement gazeux de monoxyde de carbone. Ces auteurs ont également examiné l'adhérence du dépôt de titane sur deux substrats, en tungstène et en titane, à différentes densités de courant. L'étude a montré que plus la densité de courant est faible, plus l'adhérence des dépôts aux substrats est élevée. La taille des particules des dépôts de titane était petite, de l'ordre inférieur au micromètre.

L'influence de la composition de l'oxycarbure de titane servant d'anode dans une cellule d'électrolyse a été étudiée par Ning *et al.* [131] dans un sel NaCl-KCl fondu à 750 °C. Ces auteurs ont constaté que la dissolution électrochimique de l'oxycarbure de titane  $TiC_xO_{1-x}$  à différent rapport en x se produisait au même potentiel. Pour le  $TiC_xO_{1-x}$  à forte teneur en carbone ( $x > 0,5$ ), le titane présent dans la structure conduit à la formation des ions titane avec du monoxyde de carbone (CO) et du carbone (C) comme sous-produits. Quant à ceux à faible teneur en carbone ( $x < 0,5$ ), le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone ont été détectés dans le gaz anodique et le titane s'est dissous partiellement sous forme d'ions titane et le reste forme du  $Ti_2O_3$ . Cela signifie que le taux de dissolution du titane diminue avec l'augmentation de l'oxygène dans le matériau d'anode  $TiC_xO_{1-x}$ . La figure V-1 présente l'évolution des gaz anodiques au cours de l'électro-raffinage des matériaux  $TiC_xO_{1-x}$  pour différents rapports atomiques O/C.

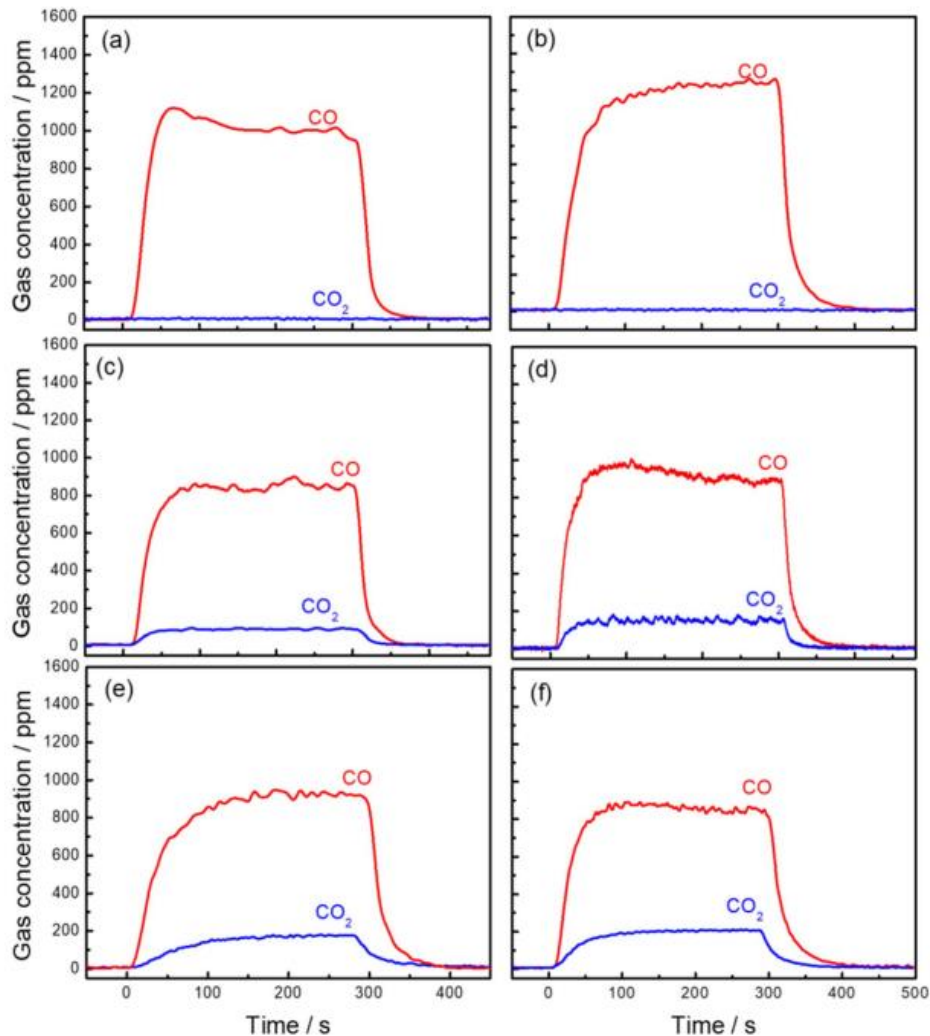


Figure V-1 : gaz anodiques analysés par spectrométrie de masse pendant l'électrolyse de (a) TiC<sub>0,7</sub>O<sub>0,3</sub>, (b) TiC<sub>0,5</sub>O<sub>0,5</sub>, (c) TiC<sub>0,45</sub>O<sub>0,55</sub>, (d) TiC<sub>0,4</sub>O<sub>0,6</sub>, (e) TiC<sub>0,33</sub>O<sub>0,67</sub> et (f) TiC<sub>0,2</sub>O<sub>0,8</sub> [131].

## V.2. Réalisation de dépôt de titane par électro-raffinage

L'obtention d'un dépôt de titane résulte de deux travaux complémentaires : i) l'optimisation des conditions opératoires d'électrodéposition par électro-dissolution d'une anode en titane ; ii) la réalisation de dépôts de titane par électro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane.

Cette partie a été tout d'abord dédiée à l'optimisation des conditions opératoires d'électrodéposition par électro-dissolution d'une anode en titane. Puis, la réalisation de dépôts par électro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane a été menée. La concentration en soluté de K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> utilisée dans le sel fondu optimisé, LiCl-LiF, est de  $1,23 \times 10^{-3}$  mol.cm<sup>-3</sup>.

### V.2.1. Electro-raffinage d'une plaque de titane

Les électrolyses préparatives de titane ont été réalisées sur un plus grand volume de sel (500 g au lieu de 100 g d'électrolyte pour les études en électrochimie analytique) LiCl-LiF contenant  $K_2TiF_6$  avec une concentration de  $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ . Les essais d'électro-raffinage du titane ont été effectués à deux températures différentes : 580 et 700 °C. Ils ont été réalisés à courant constant avec une quantité d'électricité ( $Q = 2720 \text{ C}$ ) permettant de produire 450 mg de masse théorique de titane.

#### a. Electrodéposition de titane à 580 °C

La densité de courant limite d'électrodéposition estimée dans le chapitre 4 pour une concentration en  $K_2TiF_6$  de  $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$  est de  $667 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Dans le cadre de ce travail, les dépôts de titane sont réalisés à des densités de courant inférieures au tiers de la densité de courant limite de diffusion. Les densités de courant cathodiques ( $J_c$ ) appliquées à 580 °C sont comprises entre 70 et 200  $\text{mA.cm}^{-2}$  et entre 22 et 78  $\text{mA.cm}^{-2}$  à l'anode. Les durées des électrolyses pour les quantités d'électricité appliquées ( $Q = 2720 \text{ C}$ ) ont pu être déterminées en utilisant la loi de Faraday :

$$Q = n \times F \times Z = i \times t \quad (\text{V-1})$$

avec  $Q$  la quantité d'électricité exprimée en coulomb (C),  $n$  le nombre de moles calculé à partir de la masse théorique du dépôt et la masse molaire du titane,  $F$  la constante de Faraday en  $\text{C.mol}^{-1}$  ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $Z$  le nombre d'électrons échangés (dans notre cas,  $Z = 3$ ),  $i$  le courant appliqué en Ampère et  $t$  la durée d'électrolyse en seconde.

Le tableau V-3 présente les paramètres d'électrolyse utilisés pour l'électrodéposition du titane dans le système LiCl-LiF- $K_2TiF_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à 580 °C.

Tableau V-3 : conditions opératoires des électrolyses de titane dans LiCl-LiF- $K_2TiF_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à 580 °C.

| $[Ti^{3+}] \text{ mol.cm}^{-3}$ | $J_c \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$ | $J_a \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$ | $m_{théorique}^{Ti^0} \text{ (mg)}$ | $Q \text{ (C)}$ | $t \text{ (s)}$ |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|
| $1,23 \times 10^{-3}$           | 70                                | 22                                | 450                                 | 2720            | 9067            |
|                                 | 95                                | 33                                |                                     |                 | 6804            |
|                                 | 118                               | 45                                |                                     |                 | 5443            |
|                                 | 140                               | 56                                |                                     |                 | 4536            |
|                                 | 165                               | 62                                |                                     |                 | 3888            |

|  |     |    |  |  |      |
|--|-----|----|--|--|------|
|  | 200 | 78 |  |  | 3402 |
|--|-----|----|--|--|------|

### ◇ Présentation des résultats

Au cours de l'électro-raffinage, les réactions électrochimiques anodique et cathodique mises en jeu aux électrodes sont :



Les potentiels anodique et cathodique en fonction du temps d'électrolyse sont stables (figure V-2).

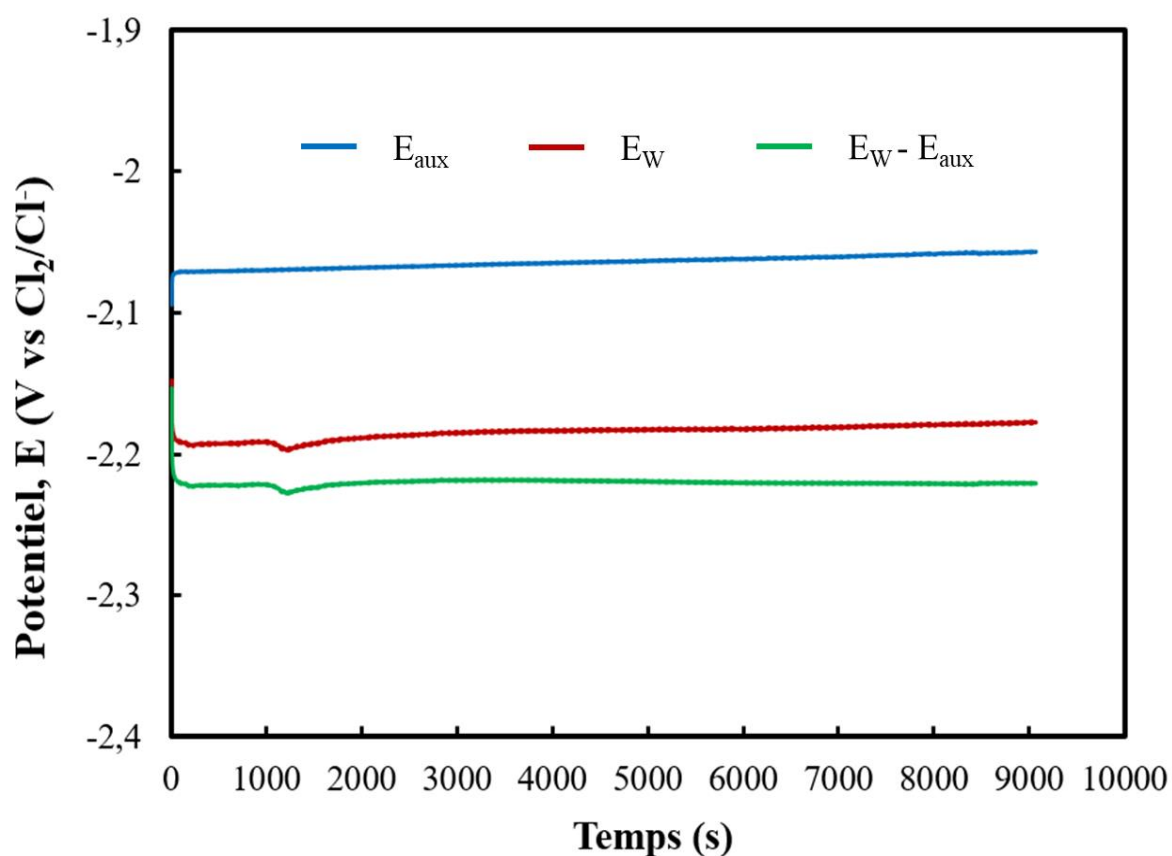


Figure V-2 : évolution des potentiels d'oxydation ( $E_{aux}$  : dissolution anodique d'une plaque en titane), de réduction ( $E_w$  : électrodéposition du titane à la cathode) et du  $\Delta E$  au cours de l'électro-raffinage à  $70 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 2,5 h dans  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à  $580 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$E_w$  : barreau en Mo,  $E_{aux}$  : plaque de titane et  $E_{ref}$  : fil en Mo.

Après l'électrolyse, les dépôts électrolytiques contiennent une quantité de sel importante (environ 1,5 g pour 400 mg de titane métallique). Le sel est éliminé du dépôt par un nettoyage

aux ultrasons dans une solution d'eau ultra pure à température ambiante pour une durée de 5 min par cycle de lavage (5 cycles renouvelés au total).

La figure V-3 montre une photographie du dépôt de titane avant et après les différents cycles de nettoyage à l'eau. LiF qui constitue 30 mol % du sel est très peu soluble dans l'eau, sa solubilité est de  $1,3\text{g. L}^{-1}$  d'eau à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  [162]. L'élimination du sel du dépôt nécessite donc plusieurs lavages à l'eau, soit les 5 cycles de nettoyage. Le dépôt de titane présente une mauvaise adhérence au substrat, il finit par se détacher de la cathode en molybdène à cause des ultrasons utilisés lors de l'étape du nettoyage, comme le montre la photographie c) de la figure V-3.

La solution contenant le dépôt de titane est filtrée par Büchner à l'aide d'un filtre dont les porosités sont de  $40\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre. Le produit filtré est ensuite séché à l'étuve. Le dépôt réalisé à  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$  se présente sous forme de poudre.

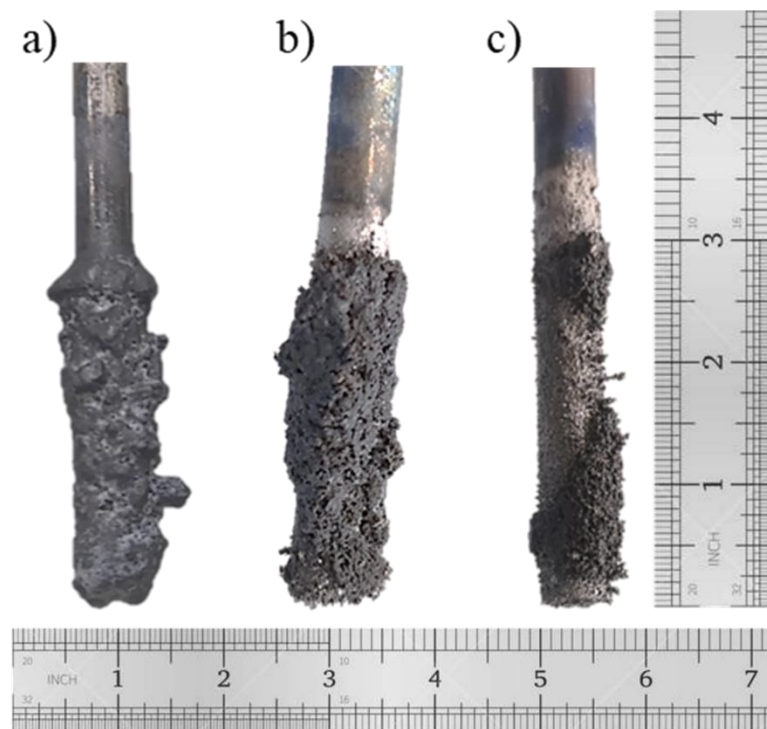


Figure V-3 : photos d'un dépôt de titane sur une cathode en molybdène obtenu à  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TlF}_6$  ( $1,23 \times 10^{-3}\text{ mol.cm}^{-3}$ ) a) sans nettoyage, b) après 2 cycles de nettoyage et c) après 5 cycles de nettoyage aux ultrasons.

La figure V-4 donne accès aux masses théoriques et expérimentales des dépôts de titane (avant et après nettoyage) et les rendements faradiques obtenus pour chaque densité de courant appliquée.

Les masses brutes des dépôts de titane (en violet) sont d'environ 2 g dont 450 mg de titane métallique. Après le processus de nettoyage, les masses expérimentales (en vert) sont proches des masses théoriques (en bleu). Il est bon de rappeler que les rendements faradiques sont obtenus à 580 °C à partir du calcul du rapport de la masse expérimentale sur la masse théorique (loi de Faraday). Ces valeurs de rendement faradique sont d'environ 90 % et sont identiques aux rendements estimés par chronopotentiométrie inverse. La variation de la densité de courant de 70 à 200 mA/cm<sup>2</sup> n'influence pas les rendements faradiques.

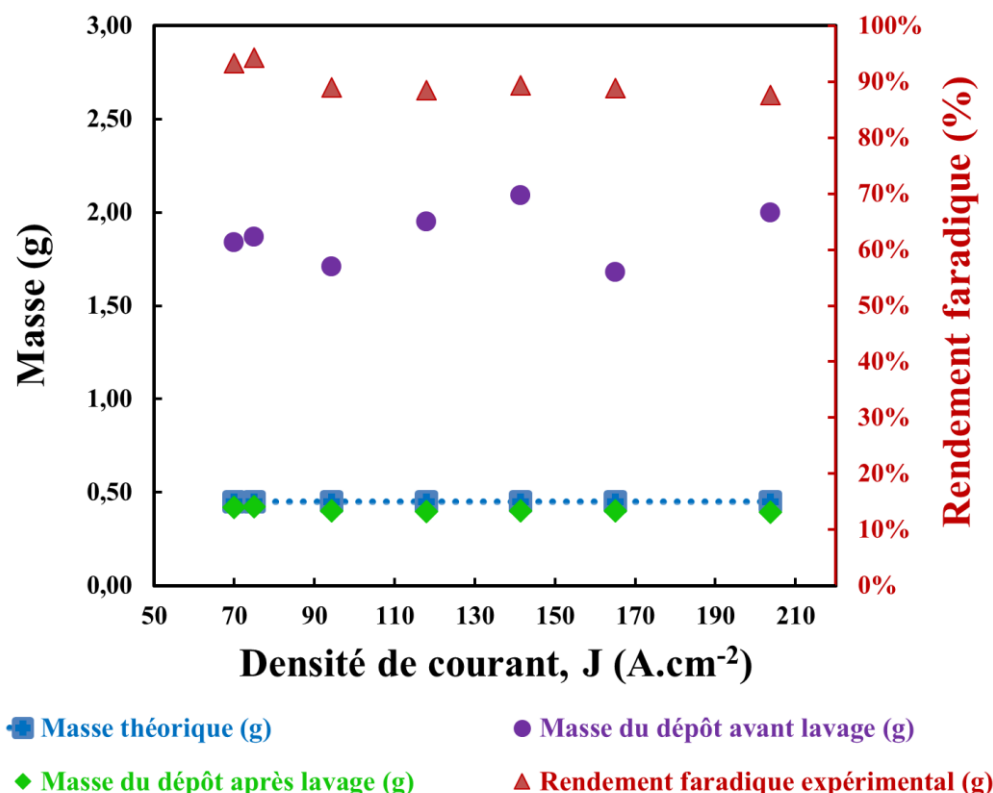


Figure V-4 : masses des dépôts de titane en fonction de la densité de courant appliquée et leurs rendements expérimentaux associés à 580 °C.

#### ◇ Analyse par diffraction des rayons X des dépôts de titane

Les poudres de titane ont été caractérisées par diffraction des rayons X (voir la figure V-5).

Les diagrammes DRX obtenus sur les dépôts de titane mettent en évidence la présence majoritaire des pics du titane métallique. Certains de ces échantillons et, en particulier, celui réalisé à une densité de courant de -118 mA.cm<sup>-2</sup> présente un pic de LiF. Ce constat est imputable à un lavage incomplet. Cet échantillon a été nettoyé une seconde fois pour éliminer

le LiF présent. Son rendement faradique associé est corrigé en tenant compte de la nouvelle masse du dépôt et les résultats sont ceux présentés dans figure V-4.

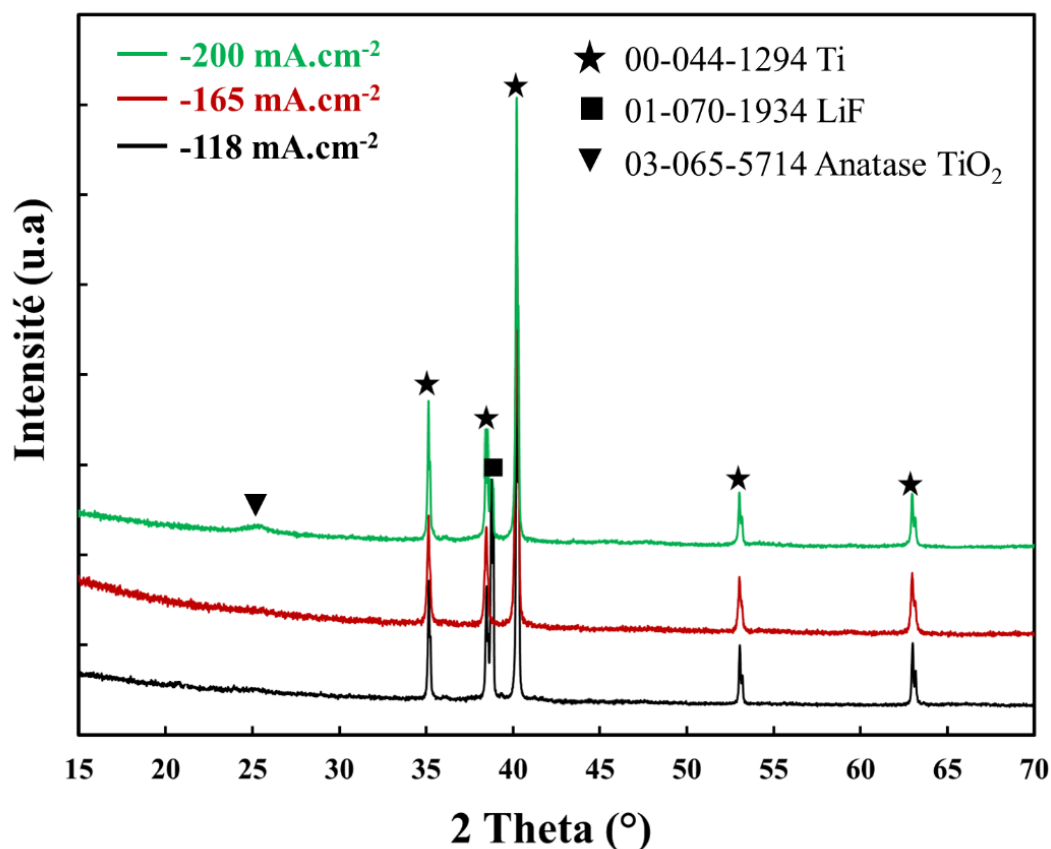


Figure V-5 : diffractogrammes DRX des dépôts de titane réalisés à différentes densités de courant : - 118, -165 et -200 mA.cm<sup>-2</sup> LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (1,23x10<sup>-3</sup> mol.cm<sup>-3</sup>) à 580 °C.

Le dépôt obtenu à une densité de courant de -200 mA.cm<sup>-2</sup> contient un petit pic à 25° correspondant à la variété cristalline rutil du dioxyde de titane. Cette phase peut éventuellement provenir du bain. En effet, dans le chapitre 4 (paragraphe IV.4.2.), il a été montré que le sel solidifié contenait des oxydes ou encore qu'une oxydation en surface des grains lors de l'étape de nettoyage à l'eau du dépôt pouvait être observée.

#### ◇ Observations micrographiques des dépôts de titane par microscope électronique à balayage

Des analyses microstructurales par MEB ont été effectuées pour déterminer la morphologie et la taille des particules des dépôts de titane à différentes densités de courant d'électrolyse (figure V-6).

Les trois images MEB de la figure V-6 révèlent une morphologie irrégulière des poudres de titane. Deux aspects caractéristiques sont notamment décelables sur cette figure : i) le premier représente une surface aciculaire relativement lisse, avec des lignes régulières (figure V-6.



Zone 1) ; ii) le second déposé sur la surface plane représentant une attaque chimique (figure V-6. Zone 1). Une analyse EDS sera réalisée dans la suite de cette étude pour définir les éléments constituant ces deux différentes régions.

Ces clichés MEB ont été utilisés pour déterminer la distribution granulométrique du dépôt de titane. Pour cela, la taille des poudres est mesurée manuellement au moyen d'un logiciel de traitement d'images, ImageJ sur plusieurs clichés MEB pris à des grossissements différents.

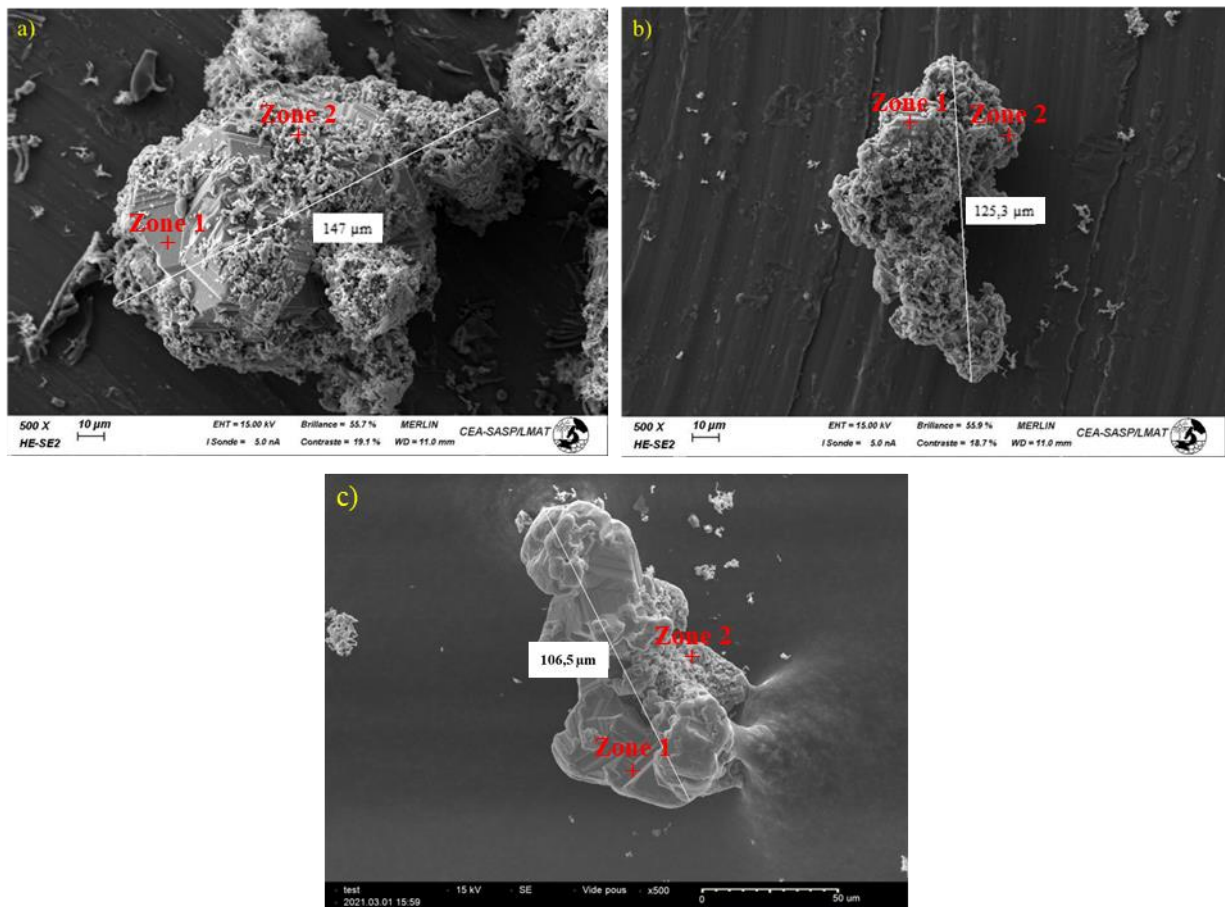


Figure V-6 : micro-morphologies MEB des dépôts de titane métallique réalisés à des densités de courant de a) :  $-70 \text{ mA.cm}^{-2}$ , b) :  $-118 \text{ mA.cm}^{-2}$  et c) :  $-165 \text{ mA.cm}^{-2}$  et à une température de  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  dans  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) ; la tension d'accélération utilisée de  $15 \text{ kV}$ .

La distribution granulaire montre que la taille des agglomérats de grains évolue avec la variation de la densité de courant. Plus la densité de courant augmente plus la taille diminue : à  $j_c = 70 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\varnothing_{\text{moyen}} = 175 \text{ } \mu\text{m}$ , à  $j_c = 118 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\varnothing_{\text{moyen}} = 120 \text{ } \mu\text{m}$  et à  $j_c = 165 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\varnothing_{\text{moyen}} = 47 \text{ } \mu\text{m}$ . Ces valeurs sont largement supérieures à la limite de pyrophoricité du titane qui est de  $5 \text{ } \mu\text{m}$  [163] (ou inférieur à  $10 \text{ } \mu\text{m}$ , selon [70]). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Wei *et al.* dans le milieu salin  $\text{KCl-NaCl-LiCl-K}_2\text{TiF}_6$  [164], à savoir que la

densité de courant a une influence sur la taille des particules de titane, lorsqu'elle augmente, les grains deviennent petits.

#### ◇ Analyse et cartographie par EDS

La figure V-7 présente une micrographie MEB représentant trois zones numérisées (figure V-7.a) de l'échantillon électrodéposé à une densité de courant de  $165 \text{ mA.cm}^{-2}$  et sa cartographie X associée (figure V-7.b). L'objectif de cette étude est de déterminer la nature des éléments présents dans les deux zones du dépôt (voir figure V-6). Le tableau V-4 récapitule les résultats des mesures effectuées dans les trois zones de l'échantillon représentées par des pointés sur la figure V-7.a.

Les résultats de ces analyses mettent en évidence la présence unique de titane métallique dans les deux zones différentes du dépôt (*i.e.* zone de surface lisse ou zone d'aspect rugueux).

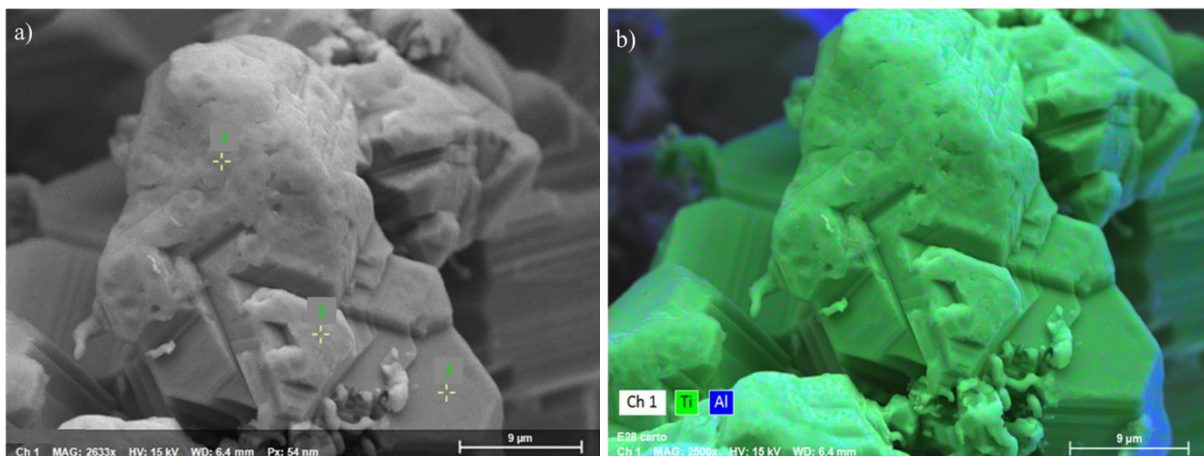


Figure V-7 : images MEB de a) : l'analyse élémentaire EDS représentant trois zones numérisées du dépôt de titane obtenu à  $165 \text{ mA.cm}^{-2}$  et b) : sa cartographie associée ; la tension d'accélération utilisée est de 15 kV.

Tableau V-4 : quantification par EDS des éléments présents dans le dépôt de titane obtenus à  $-165 \text{ mA.cm}^{-2}$ , composition donnée en pourcentage massique.

| Pointés | % mass Ti |
|---------|-----------|
| 1       | 99,4      |
| 2       | 99,6      |
| 3       | 100       |

L'aluminium détecté lors de l'analyse EDS (figure V-7.b) correspond au matériau constitutif du porte-échantillon.

Une étude similaire a été réalisée sur les autres dépôts obtenus à différentes densités de courant d'électrolyse. Ainsi, pour l'échantillon obtenu à  $70 \text{ mA/cm}^2$ , la présence unique de l'élément titane a été détectée. A l'inverse, pour celui traité à  $-118 \text{ mA.cm}^{-2}$ , l'analyse EDS a mis en évidence la présence des éléments titane et fluor. La cartographie EDS présentée dans la figure V-8.b permet de visualiser la répartition du fluor dans la particule de titane. Le fluor semble présent en faible quantité à la surface du grain de titane. Sa présence peut être imputée à un rinçage imparfait conduisant à la présence résiduelle de sel LiF, ce dernier étant peu soluble dans l'eau.

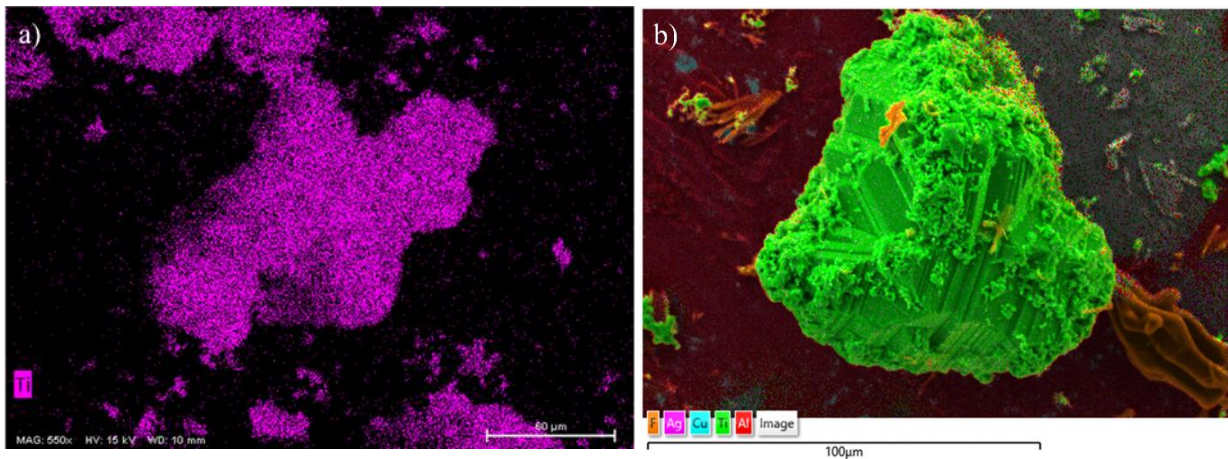


Figure V-8 : cartographies chimiques EDS des dépôts de titane réalisés à a) :  $-70 \text{ mA.cm}^{-2}$  et b) :  $-118 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; la tension d'accélération utilisée est de 15 kV.

L'analyse chimique menée par EDS a permis d'évaluer les teneurs en titane et en fluor dans cet échantillon. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V-5.

Tableau V-5 : analyse élémentaire par EDS des dépôts de titane obtenus à  $-70$  et  $-118 \text{ mA.cm}^{-2}$ , composition donnée en pourcentage massique.

|                           | % mass Ti | % mass F |
|---------------------------|-----------|----------|
| $-70 \text{ mA.cm}^{-2}$  | 99,78     | 0        |
| $-118 \text{ mA.cm}^{-2}$ | 98,49     | 1,51     |

Le fluor correspond à une teneur de l'ordre de 1,51 % massique dans la poudre métallique et pourrait se présenter sous la forme de LiF pour les raisons évoquées plus haut. Néanmoins, le lithium possède une énergie de rayonnement caractéristique très faible, il n'est donc pas détectable par EDS.

L'aluminium, l'argent et le cuivre sont les matériaux qui composent le porte-échantillon.

La présence d'oxygène en tant qu'impureté dans les dépôts de titane n'a pas été détectée par l'analyse EDS à cette température de travail et à ces densités de courant d'électrodéposition.

### b. Electrodeposition de titane à 700 °C

Dans cette section, l'influence de la température de travail sur l'électrodéposition du titane sera abordée. Ainsi, les électrolyses sont réalisées à 700 °C sur cathode de molybdène dans de conditions identiques de LiCl-LiF contenant une concentration en  $K_2TiF_6$  de  $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ . Les dépôts de titane obtenus à 700 °C sont produits à des densités de courant allant de 180 à 250  $\text{mA.cm}^{-2}$  (la densité de courant limite d'électrolyse à 700 °C est de 800  $\text{mA.cm}^{-2}$ ). Pour ces densités de courant, les rendements faradiques ont d'abord été déterminés avec la méthodologie décrite dans le chapitre précédent (paragraphe IV.2.4). Les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le tableau V-6.

Tableau V-6 : rendements faradiques obtenus par la méthode de la chronopotentiométrie inverse à différentes densités de courant à 700 °C.

| J ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) | Rdf (%) chronopotentiométrie inverse |
|---------------------------|--------------------------------------|
| 180                       | 92                                   |
| 200                       | 93                                   |
| 230                       | 93                                   |
| 250                       | 94                                   |

On relève que les rendements faradiques obtenus sont de l'ordre de 90 % pour des densités de courant comprises entre 180 et 250  $\text{mA.cm}^{-2}$ .

Les conditions opératoires de l'électrolyse du titane en termes de quantité d'électricité, de durée d'électrolyse et de densité de courant cathodique et anodique utilisées à 700 °C sont présentées dans le tableau V-7.

Tableau V-7 : paramètres opératoires des électrolyses de titane dans LiCl-LiF- $K_2TiF_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à 700 °C.

| $[Ti^{3+}] \text{ mol.cm}^{-3}$ | $J_c \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$ | $J_a \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$ | $m_{théorique}^{Ti^0} \text{ (mg)}$ | Q (C) | t (s) |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|
| $1,23 \times 10^{-3}$           | 180                               | 97                                | 450                                 | 2721  | 3888  |
|                                 | 200                               | 107                               |                                     |       | 3402  |

|  |     |     |  |  |      |
|--|-----|-----|--|--|------|
|  | 230 | 120 |  |  | 3024 |
|  | 250 | 134 |  |  | 2721 |

#### ◇ Présentation des résultats

La figure V-9 montre une influence de la température sur l'aspect visuel du dépôt. La morphologie du dépôt est influencée par la variation de la température de travail. En effet, pour une température plus élevée de 120 °C le dépôt pulvérulent contient des dendrites. L'adhérence du dépôt au substrat en molybdène semble s'améliorer avec l'augmentation de la température.

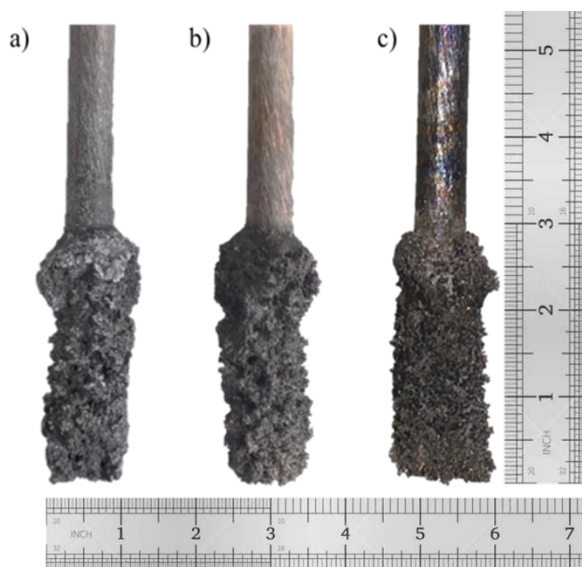


Figure V-9 : photographies d'un dépôt de titane sur une cathode en molybdène obtenu à 700 °C dans  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) a) sans nettoyage, b) après 2 cycles de nettoyage et c) après 5 cycles de nettoyage aux ultrasons.

Après électrolyse, les dépôts contiennent autant de sels qu'à 580°C comme le montre la figure V-12. L'élimination de l'électrolyte se fait donc par un nettoyage sous ultrasons avec de l'eau ultra pure comme mentionné au paragraphe V.2.1. L'aspect visuel du dépôt semble changer avec l'augmentation de la température. En effet, pour une température de traitement plus élevée de 120 °C, le dépôt est constitué d'un mélange de poudres et de dendrites. L'adhérence du dépôt au substrat de molybdène semble être favorisée par l'augmentation de la température. A 700 °C, le titane est plus soluble dans le molybdène qu'à 580 °C, selon leur diagramme binaire (figure V-10) [165].

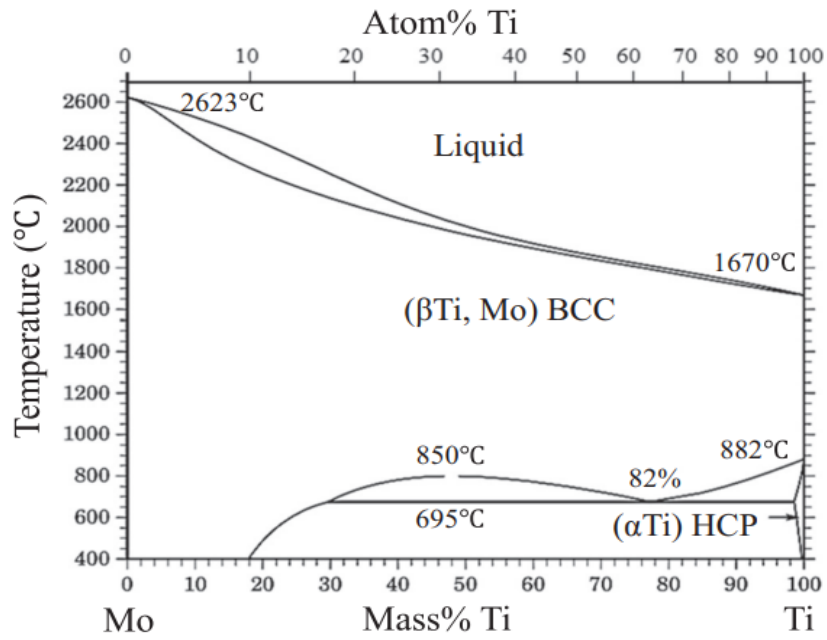


Figure V-10 : diagramme de phases de l'alliage binaire Mo-Ti [167].

Les résultats des rendements faradiques obtenus par électro-raffinage d'une plaque de titane dans le milieu salin  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  de  $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  sont présentés dans la figure V-11.

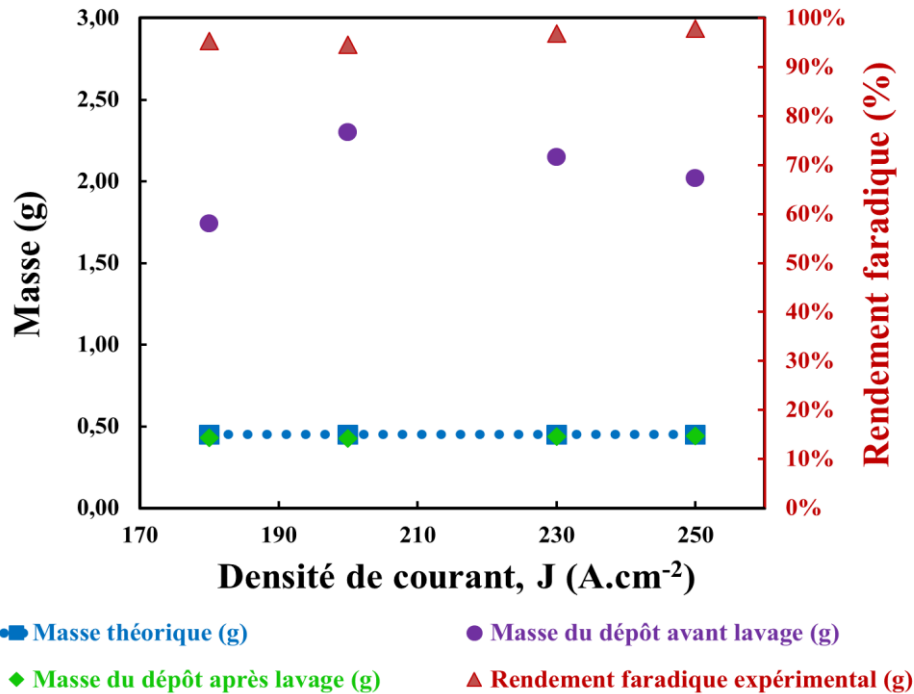


Figure V-11 : masses des dépôts de titane en fonction de la densité de courant appliquée et leurs rendements expérimentaux associés à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les rendements faradiques expérimentaux de l'électrolyse réalisée à 700 °C sont similaires à ceux obtenus par la méthode de la chronopotentiométrie inverse et sont légèrement supérieurs, de 5 %, aux rendements faradiques obtenus à 580 °C.

#### ◇ Caractérisation par diffraction des rayons X des dépôts de titane

L'analyse par DRX des dépôts de titane produits à 700 °C a également été effectuée. Les diffractogrammes DRX obtenus sont présentés dans la figure V-12.

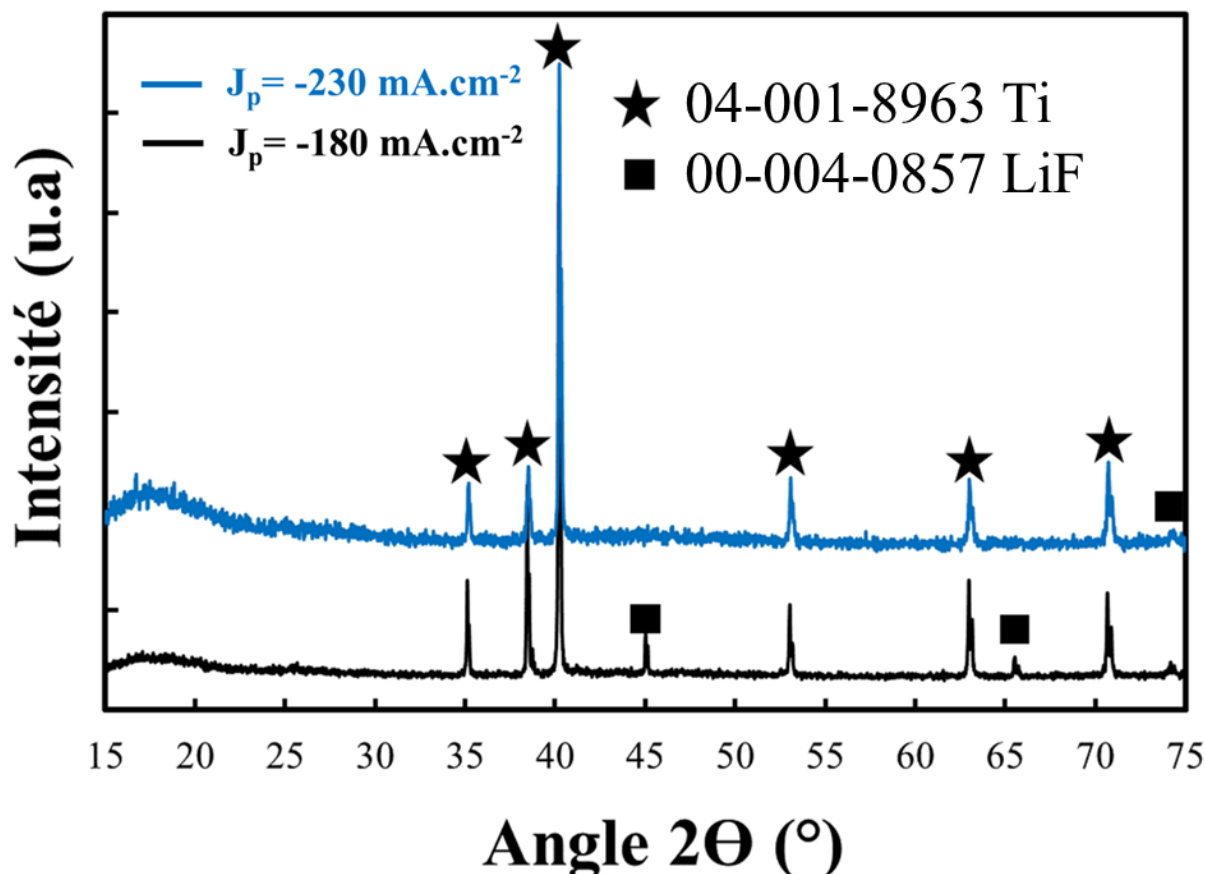


Figure V-12 : diffractogrammes des RX des dépôts de titane réalisés à différentes densités de courant : -180 et -230 mA.cm<sup>-2</sup> LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (1,23×10<sup>-3</sup> mol.cm<sup>-3</sup>) à 700 °C.

Les raies majoritaires de diffraction correspondent au titane métallique et les autres pics minoritaires à l'électrolyte LiF. Le dépôt est à nouveau nettoyé jusqu'à élimination complète du sel et les rendements faradiques sont rectifiés en tenant compte de la nouvelle masse du dépôt.

#### ◇ Observations microstructurales des dépôts de titane

De façon analogue à l'étude réalisée à 580 °C, la microstructure des dépôts de titane obtenus à 700 °C a été observée au microscope électronique à balayage (figure V-13).

L'observation de cette figure révèle que la morphologie des dépôts de titane électrodéposés à 700 °C est similaire à celle des dépôts réalisés à 580 °C. En effet, dans les deux cas, on décèle une enveloppe du dépôt de forme aciculaire couplée localement avec un faciès qui rappelle celui d'une attaque chimique.

La distribution granulométrique des dépôts de titane correspond à une valeur moyenne de 250  $\mu\text{m}$  pour une densité de courant de  $-180 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une autre valeur de 170  $\mu\text{m}$  pour les dépôts obtenus à  $-230 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . L'élévation de la température de 580 à 700 °C conduit donc à un grossissement des agglomérats.

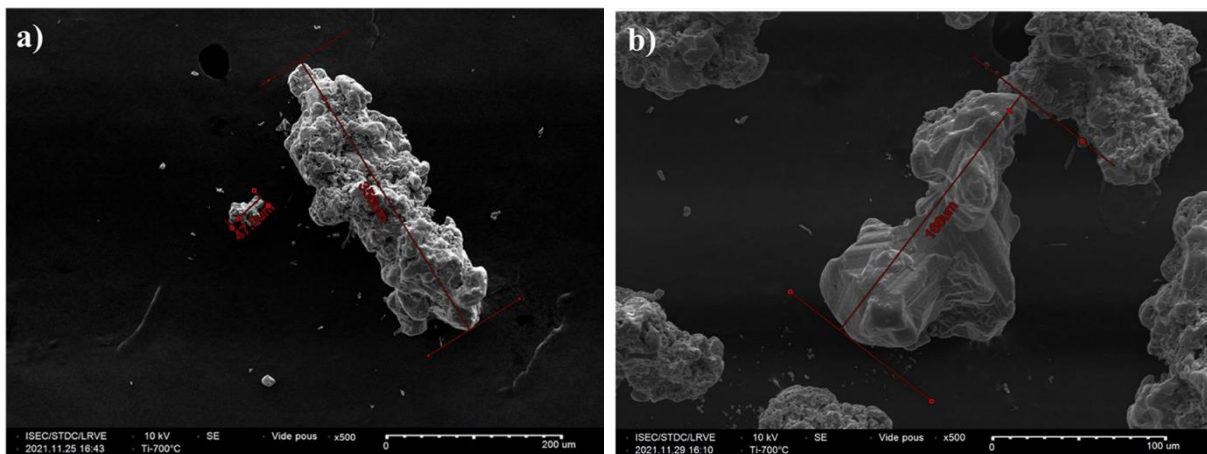


Figure V-13 : micro-morphologies MEB des dépôts de titane métallique réalisés à des densités de courant de a) :  $-180 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et b) :  $-230 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et à une température de 700 °C dans  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $1,23\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) ; la tension d'accélération utilisée est de 10 kV.

Les résultats de la taille des agglomérats de titane métallique électrodéposé à 580 et 700 °C sont présentés dans la figure V-14. Elle illustre une comparaison entre les résultats obtenus pour les des deux températures étudiées.



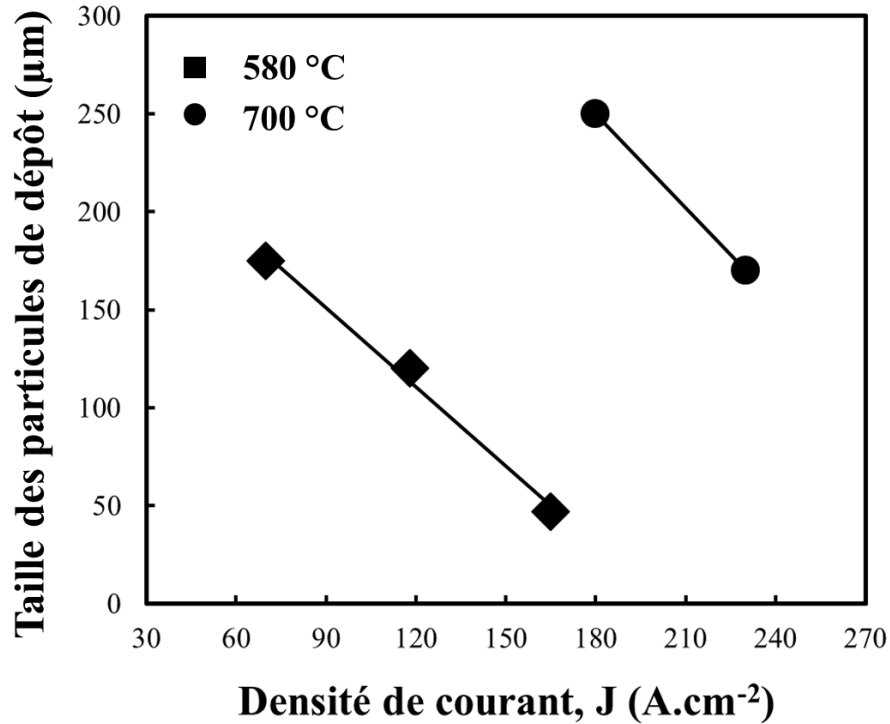


Figure V-14 : comparaison des résultats de la granulométrie des dépôts de titane dans LiCl-LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) obtenus à différentes densités de courant à 580 et 700 °C.

Les deux courbes montrent clairement que la taille des poudres augmente avec l'élévation de la température et diminue avec l'augmentation de la densité de courant.

#### ◇ Analyse et cartographie par EDS

Les figures V-15 et V-16 montrent différentes micrographies MEB du dépôt : Fig. V15a et V15b représentent quatre points d'une zone des échantillons électrodéposés à des densités de courant de -180 et -230 mA.cm<sup>-2</sup>; Fig. V.15b et Fig.V16b illustrent leurs cartographies associées.

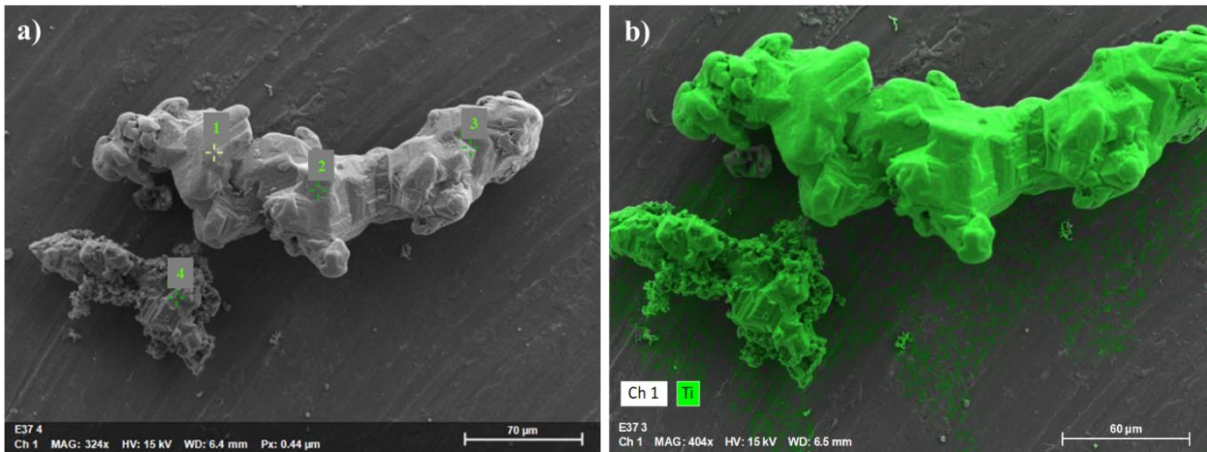


Figure V-15 : images MEB de a) : l'analyse élémentaire EDS représentant trois zones numérisées du dépôt de titane obtenu à  $-180 \text{ mA.cm}^{-2}$  et b) : sa cartographie associée ; la tension d'accélération utilisée est de 15 kV.

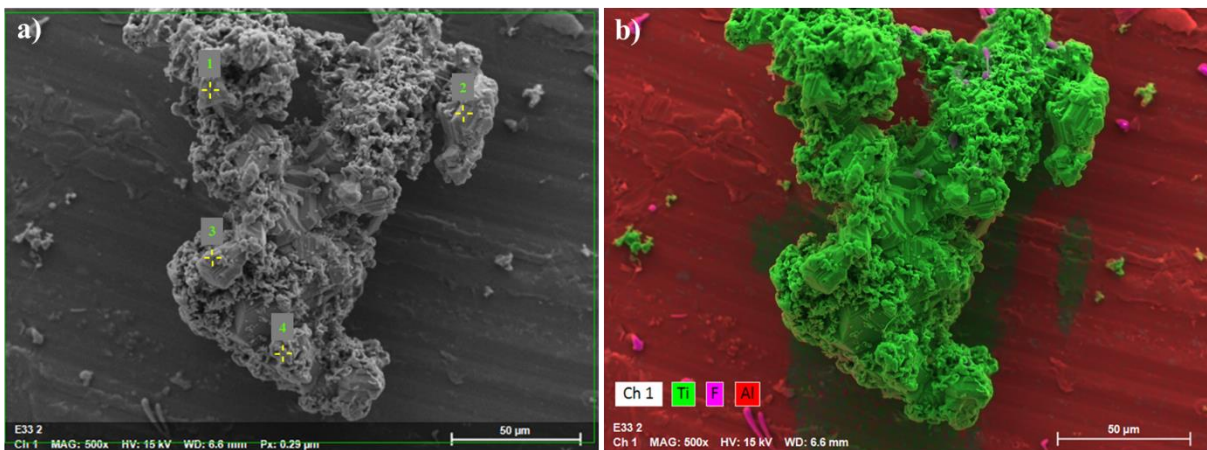


Figure V-16 : images MEB de a) : l'analyse élémentaire EDS représentant trois zones numérisées du dépôt de titane obtenu à  $-230 \text{ mA.cm}^{-2}$  et b) : sa cartographie associée ; la tension d'accélération utilisée est de 15 kV.

La cartographie de la figure V-15 montre la seule présence de titane métallique au sein du dépôt. Celle de la figure V-16 illustre la présence de titane et de quelques traces de fluor. Ces deux éléments atomiques ont été quantifiés par analyse élémentaire EDS, les résultats sont présentés dans le tableau V-8.

Tableau V-8 : analyse élémentaire par EDS des dépôts de titane obtenus à  $-180$  et  $-230 \text{ mA.cm}^{-2}$ , composition donnée en pourcentage massique.

|                           | % mass Ti | % mass F |
|---------------------------|-----------|----------|
| $-180 \text{ mA.cm}^{-2}$ | 100       | 0        |
|                           | 100       | 0        |

|                          |       |      |
|--------------------------|-------|------|
|                          | 100   | 0    |
|                          | 100   | 0    |
| -230 mA.cm <sup>-2</sup> | 99,4  | 0,62 |
|                          | 99,12 | 0,88 |
|                          | 99,56 | 0,44 |
|                          | 99,62 | 0,38 |

Les résultats de ces analyses EDS couplés aux cartographies obtenues ont montré la faible présence de fluor.

L'aluminium présent provient du matériau du porte-échantillon.

### c. Conclusion

En conclusion de cette première partie, l'étude d'électro-raffinage d'une plaque de titane a permis de mettre en place les conditions opératoires en densité de courant d'électrolyse et en température de travail.

Les rendements faradiques obtenus par chronopotentiométrie inverse ont été vérifiés par électrolyse et sont de l'ordre de 90 %. Cela montre l'efficacité de cette méthode dans le but d'atteindre une bonne estimation des rendements faradiques.

La variation de la densité de courant, dans la gamme testée, n'influence pas les rendements faradiques. L'augmentation de température de 120 °C (électrolyses réalisées à 700 °C) entraîne une légère croissance des rendements faradiques (95%) et conduit à l'amélioration de l'adhérence du dépôt au substrat de Mo.

Ce travail a également montré que les poudres de titane produites ont une taille moyenne de grains bien supérieure à la limite de pyrophoricité du titane. Une étude a permis d'examiner l'influence de la température et la densité de courant sur la taille des agglomérats de titane, En effet, l'élévation de la température entraîne un accroissement de la taille des grains tandis que l'on observe un affinement de la taille des particules avec l'augmentation de la densité de courant (à température constante).

Après la mise au point des paramètres électrochimiques pour l'électro-raffinage, l'anode en titane sera remplacée par celle en oxycarbure de titane. Les résultats sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre de thèse.

## V.2.2. Electro-raffinage de l'oxycarbure de titane

Cette partie est consacrée à la réalisation d'une série de dépôt de titane par électro-raffinage de  $TiC_xO_y$  à différentes densités de courant. La particularité de l'oxycarbure de titane est qu'il s'oxyde à un potentiel de dissolution élevé, proche de la transition  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ , il est donc important de contrôler la densité de courant à l'anode pour éviter de former du  $Ti^{4+}$  et de créer des réactions de médiamutation qui abaissent les rendements faradiques.

Les électro-raffinages de l'oxycarbure de titane ont été réalisés dans  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à  $650^\circ\text{C}$ . Il a été choisi de travailler à une température intermédiaire entre  $580^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  pour à la fois améliorer les rendements faradiques de l'électrodéposition et limiter la distillation du  $LiCl$ . La température ainsi sélectionnée est  $650^\circ\text{C}$ .

Le montage expérimental pour l'électro-dissolution de l'oxycarbure de titane est représenté dans la figure V-17.

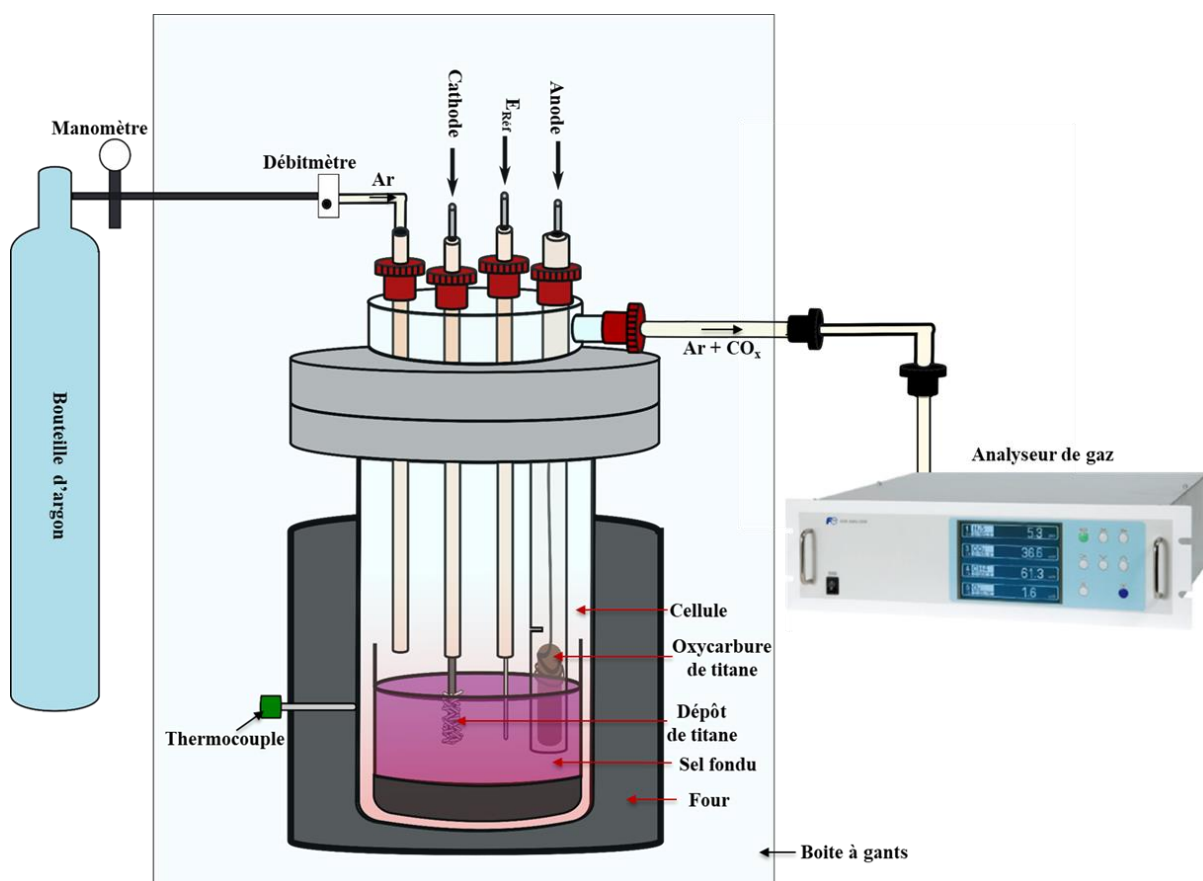
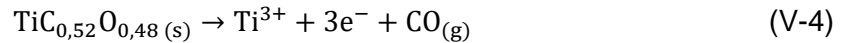


Figure V-17 : schéma de la cellule d'électro-raffinage et du circuit des gaz.

Un analyseur de gaz de type Fuji Electric (l'analyse se fait en % volumique de gaz) a été mis en place afin de suivre l'évolution des dégagements gazeux ( $CO$  et  $CO_2$ ) lors des expériences d'électro-raffinage de  $TiC_xO_y$ . Un gaz vecteur (de type argon) balaie la cellule en

permanence avec un débit de 8 l/h (0,002 l/sec) et permet d'évacuer les gaz produits à l'anode du haut du réacteur vers l'analyseur.

Le matériau d'anode utilisé pour cette étude correspond à la phase oxycarbure de stoechiométrie  $TiC_{0,52}O_{0,48}$ . Cette composition a été élaborée sous la forme d'un fritté au cours du chapitre 3 de ce manuscrit. La réaction de dissolution attendue de l'oxycarbure de titane est la suivante :



$Ti^{3+}$  formé à l'anode est ensuite réduit en métal à la cathode selon la réaction :



Les conditions opératoires d'électro-raffinage utilisées sont présentées dans le tableau V-9.

Tableau V-9 : paramètres électrochimiques d'électrodéposition de titane métallique par électro-dissolution d'une anode en oxycarbure de titane à 650°C.

| $[Ti^{3+}] \text{ mol.cm}^{-3}$ | $J_c \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$ | $J_a \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$ | $m_{théorique}^{Ti^0} \text{ (mg)}$ | Q (C) | t (s) |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|
| $1,23 \times 10^{-3}$           | 80                                | 23                                | 400                                 | 2419  | 8064  |
|                                 | 100                               | 30                                |                                     |       | 6048  |
|                                 | 130                               | 40                                |                                     |       | 4838  |

#### a. Présentation des résultats

La figure V-18 présente l'évolution des potentiels anodique et cathodique ainsi que leur différence obtenue durant l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane en milieu  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à 650 °C.

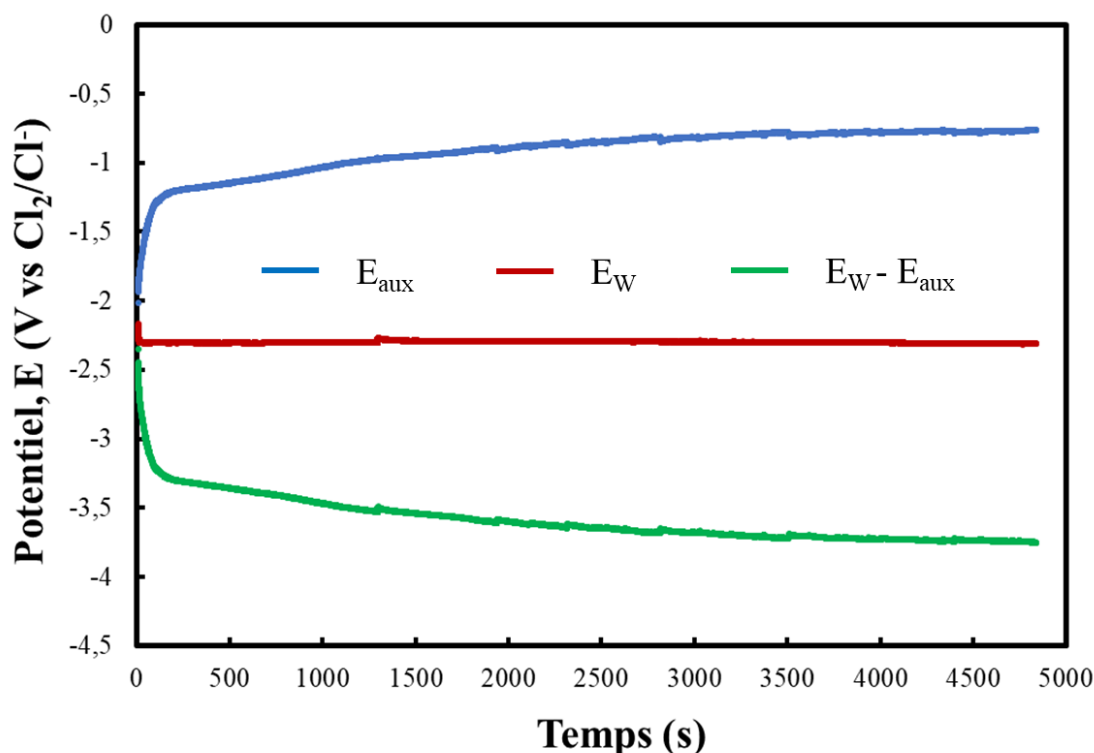


Figure V-18 : évolution des potentiels d'oxydation ( $E_{aux}$  : dissolution anodique de l'oxycarbure de titane), de réduction ( $E_w$  : électrodéposition du titane à la cathode) et du  $\Delta E$  au cours de l'électro-raffinage à  $-130 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 1 h 20 min dans  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
 $E_w$  : barreau en Mo,  $E_{aux}$  :  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  et  $E_{ref}$  : fil en Mo.

Le potentiel de l'oxycarbure de titane évolue et se stabilise à environ  $-0,8 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Ce potentiel correspond au potentiel de dissolution de l'anode en  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ , tel que présenté au paragraphe IV.5.1 du chapitre 4 (figure IV-34). Lorsque la densité de courant appliquée au cours des électro-raffinages augmente, les potentiels d'oxydation de l'oxycarbure de titane et de réduction du titane métallique augmentent avec elle. Pour rester uniquement dans la plage du potentiel de dissolution de l'anode  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  il est important que le potentiel de dissolution anodique soit dans la gamme suivante :  $-1,15 \text{ V} < E_a < -0,7 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . En effet, pour une valeur de potentiel inférieure à  $-1,15 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ , aucune dissolution de l'oxycarbure de titane n'est attendue. A l'inverse, pour un potentiel supérieur à  $0,7 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  (potentiel du couple  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ), l'espèce  $\text{Ti}^{4+}$  est formée.

A la cathode, le potentiel affiché sur la courbe correspond bien au potentiel de réduction du couple  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^0$ .

La quantité théorique de gaz générée à l'anode au cours de l'électro-raffinage de  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  a été calculée en utilisant la loi de Faraday et les résultats sont présentés dans le tableau V-10.

Tableau V-10 : résultats du calcul théorique de la quantité de gaz émis à l'anode et ceux mesurés par l'analyseur en fonction de la densité de courant appliquée lors de l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane.

| J<br>(mA.cm <sup>-2</sup> ) | Q (C) | n (CO <sub>x</sub> ) / sec<br>(mol) | V (CO <sub>x</sub> ) / sec<br>(l) | Débit d'Ar<br>(l/sec) | % CO <sub>x</sub><br>dilué | % CO <sub>x</sub><br>analysé | $\frac{\text{CO}_x \text{ dilué}}{\text{CO}_x \text{ analysé}}$ |
|-----------------------------|-------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------|------------------------------|---|
| 80                          | 1080  | 5,2×10 <sup>-7</sup>                | 1,25×10 <sup>-5</sup>             | 0,002                 | 0,6                        | 0,03                         | 10,1  |
| 100                         | 1440  | 6,9×10 <sup>-7</sup>                | 1,67×10 <sup>-5</sup>             |                       | 0,7                        | 0,04                         | 17,5  |
| 130                         | 2160  | 1,04×10 <sup>-6</sup>               | 2,51×10 <sup>-5</sup>             |                       | 1,1                        | 0,11                         | 20  |

Ce calcul a été effectué pour une durée d'électrolyse de 1 heure. La détermination des quantités théoriques de gaz produites au cours de l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane s'est appuyée sur les équations suivantes :

i) la quantité d'électricité et le nombre de moles du gaz (CO<sub>x</sub>) produit ont été déterminés à l'aide de la loi de Faraday :

$$Q = i \times t = n \times Z \times F \quad (\text{V-6})$$

ii) le volume du CO<sub>x</sub> (V) est calculé à partir de son nombre de moles et du volume molaire V<sub>m</sub> (24,79 l.mol<sup>-1</sup>), selon :

$$V = n \times V_m \quad (\text{V-7})$$

La quantité théorique de gaz CO<sub>x</sub> obtenue par calcul est différente de celle mesurée par l'analyseur lors de l'électro-raffinage de TiC<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>. Il est clair que le gaz n'est pas bien libéré de l'anode. Ceci peut être lié à un défaut d'étanchéité de la cellule ou aux densités de courant appliquées durant l'électrolyse. En effet, il a été aperçu que l'augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation de la quantité de gaz analysée par l'appareil, soit un rapport de 2 entre les densités de courant de 80 et 130 mA.cm<sup>-2</sup>. Une densité de courant plus élevée va certainement favoriser le dégagement des bulles de gaz. Néanmoins, cela n'est pas favorable pour notre étude car l'augmentation de la densité de courant conduit à la formation de Ti<sup>4+</sup> et à l'augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub>, donc à de faibles rendements faradiques et à la contamination du dépôt cathodique en carbone et en oxygène.

Après les électrolyses, les dépôts de titane ont été lavés pour éliminer l'électrolyte présent dans le produit cathodique en suivant le même cycle de nettoyage présenté

précédemment. Des photographies des dépôts de titane avant et après nettoyage sont présentés sur la figure V-19. Le dépôt de titane obtenu à 650 °C a un aspect dendritique.



Figure V-19 : photographies d'un dépôt de titane sur une cathode en molybdène obtenu à partir de l'électro-dissolution d'une anode en oxycarbure de titane à 650 °C dans  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) a) sans nettoyage, b) après nettoyage aux ultrasons.

La figure V-20 présente les rendements faradiques obtenus par électro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane dans le milieu salin  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à 650 °C. Les masses récupérées après lavage sont proches des masses théoriques calculées par la loi de Faraday. Les rendements faradiques ainsi obtenus par le calcul du rapport entre la masse expérimentale et la masse théorique sont excellents et avoisinent les 90 %. Les voltammogrammes cycliques tracés avant et après l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane sont similaires : le potentiel d'équilibre ne se déplace pas après les expériences d'électrolyse, -2,25 V vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Tout ceci montre que pendant les électro-raffinages de  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ , les densités de courant appliquées n'ont pas conduit à la production d'autres espèces, en particulier de  $\text{Ti}^{4+}$ , qui peuvent potentiellement faire baisser les rendements faradiques à travers la formation de réactions de médiamutation.



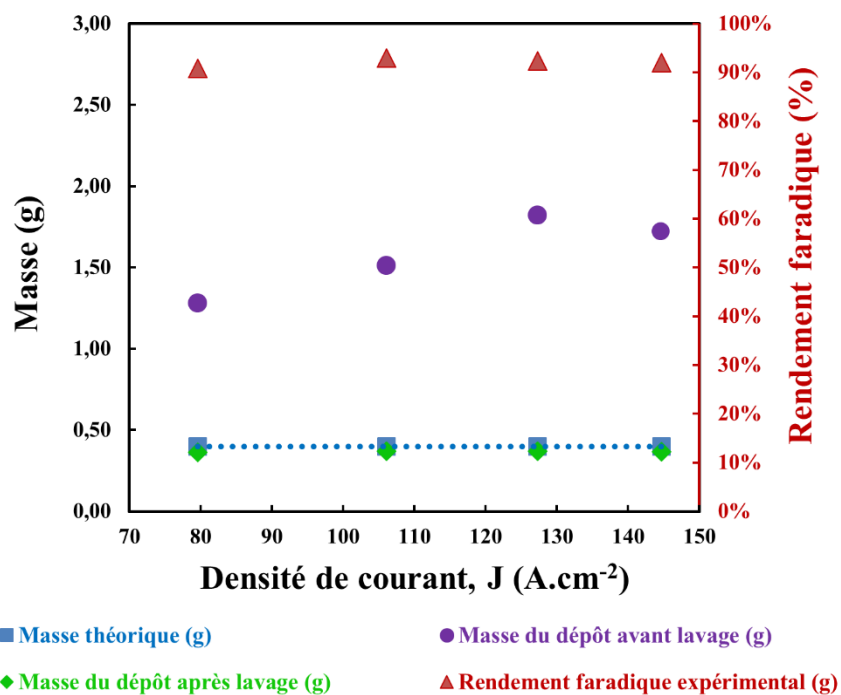


Figure V-20 : masses des dépôts de titane en fonction de la densité de courant appliquée et leurs rendements expérimentaux associés à 650 °C.

### b. Analyse par DRX des dépôts de titane

Les dépôts de titane obtenus à trois densités de courant cathodique de 80, 100 et 130 mA.cm<sup>-2</sup> ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les résultats de cette analyse sont présentés dans la figure V-21.

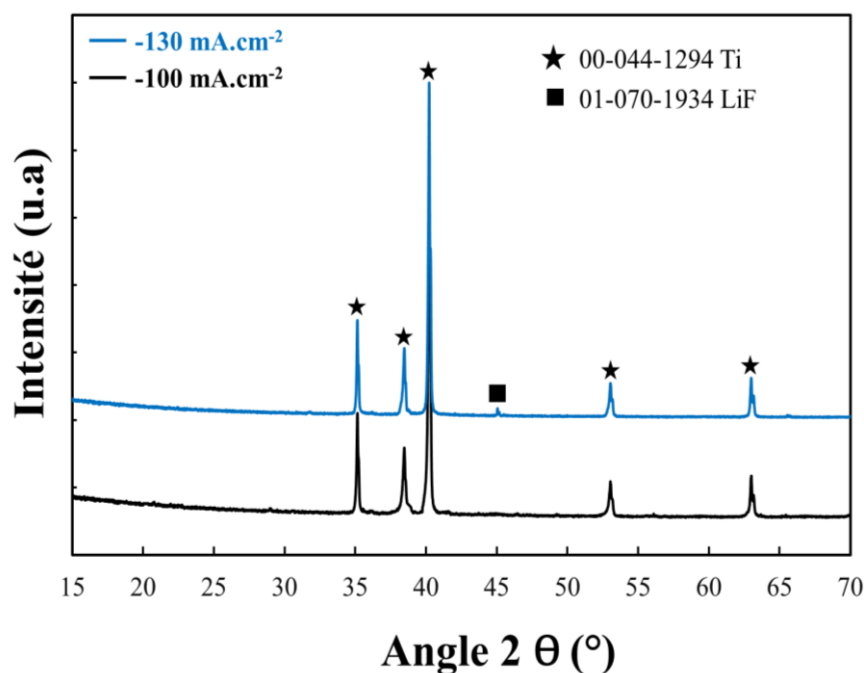


Figure V-21 : diffractogrammes de RX des dépôts de titane élaborés à des densités de courant de -100 et -130 mA.cm<sup>-2</sup> dans LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (1,23×10<sup>-3</sup> mol.cm<sup>-3</sup>) à 650 °C.

L'indexation des diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts de titane montre la présence de titane métallique comme phase majoritaire. A -130 mA.cm<sup>-2</sup>, une petite contamination (un pic minoritaire) en fluorure de lithium est également observée.

### c. Observation macroscopique de l'anode TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> après électro-raffinage

La figure V-22 présente des photographies de l'anode en oxycarbure de titane avant utilisation et après une perte de masse théorique de 40 % massique par dissolution dans le bain électrolytique.

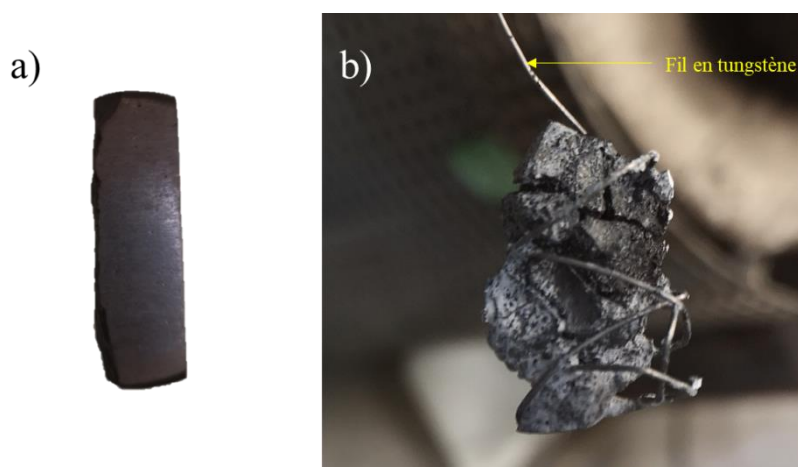


Figure V-22 : photographies de l'anode en oxycarbure de titane a) avant d'être utilisée et b) après 40 mass% de dissolution en milieu sel fondu LiF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (1,23×10<sup>-3</sup> mol.cm<sup>-3</sup>) à 650 °C.

La photographie de la figure V-22.b de l'anode en  $TiC_xO_y$  après l'essai de dissolution anodique montre que le matériau n'est pas dissous de manière uniforme. En effet, la perte de masse expérimentale de l'anode  $TiC_xO_{1-x}$  était de 55 mass% au lieu de 40 mass% (valeur théorique), ce qui vaut une perte de matière de 15 mass% de  $TiC_xO_{1-x}$  dans l'électrolyte. Ce constat peut être dû à la microstructure particulière de l'anode frittée. En effet, si le matériau d'anode contient des porosités, le sel fondu peut pénétrer à l'intérieur des grains et provoquer leur déchaussement et donc une perte de matière (15 % massique perdus dans ce cas). A l'inverse, dans la littérature, certains auteurs [77], [166] font référence à une dissolution uniforme du matériau d'anode. Dans le cas d'une anode cylindrique, ces auteurs observent son rétrécissement, du côté immergé dans le sel fondu, au fur et à mesure de l'électrolyse (voir figure V-23).

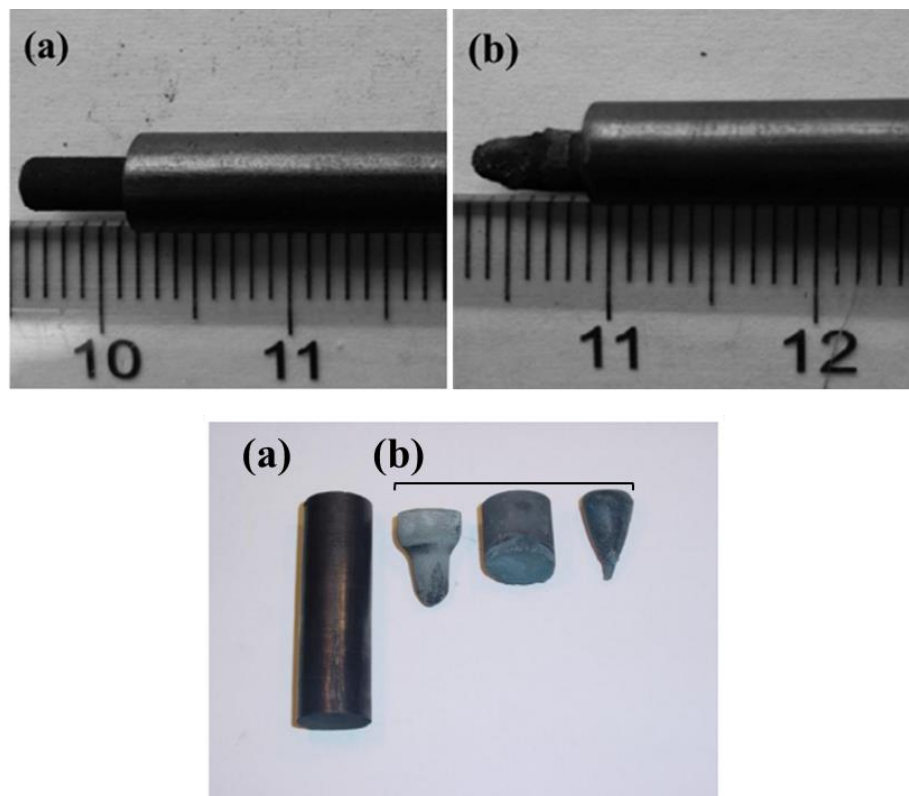


Figure V-23 : photographie des anodes en oxycarbure de titane, a) : avant et b) : après leur électroaffinage, [77], [168].

D'autres auteurs [167] font référence à une dissolution non uniforme de l'anode et l'expliquent par le fait que le carbone généré va couvrir la surface de l'anode et ainsi empêcher sa dissolution ultérieure. Néanmoins, aucune étude dans la littérature ne s'est réellement intéressée au rôle de la microstructure de l'anode sur sa dissolution.

#### d. Observation microscopique par MEB de l'anode $TiC_xO_y$ après électro-raffinage

Une observation de la microstructure de l'anode a été réalisée avant et après sa dissolution en milieu sel fondu (figure V-24).

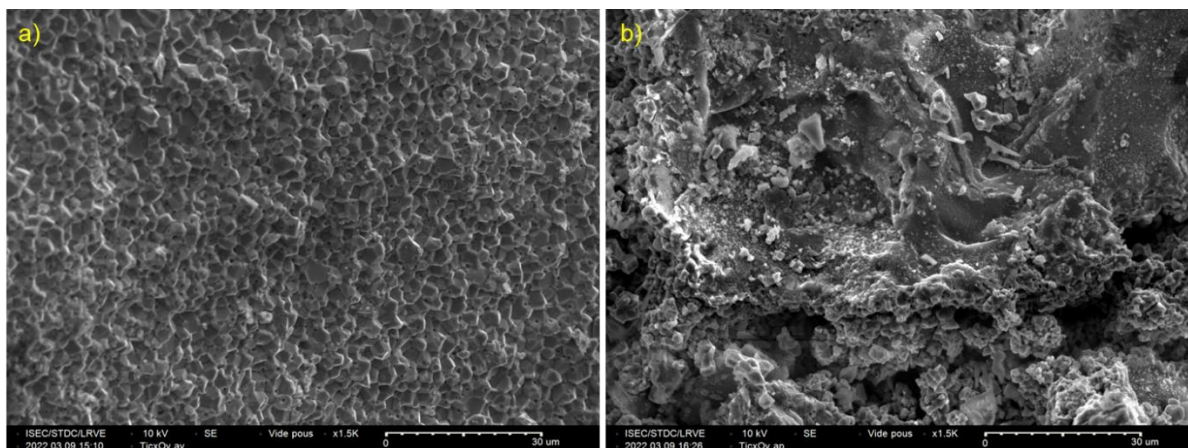


Figure V-24 : micrographies MEB de l'anode en oxycarbure de titane a) avant et b) après son électro-dissolution en milieu sel fondu ; la tension d'accélération utilisée est de 10 kV.

Le cliché MEB de l'anode avant les expériences d'électro-raffinage révèle une microstructure poreuse. Plus particulièrement, on relève la présence d'une porosité fine et intragranulaire. Cette porosité pourrait être à l'origine de la dissolution non uniforme de l'anode après électro-raffinage (figure V-24.b). La microstructure de l'anode après électrolyse est totalement différente, un phénomène de déchaussement granulaire s'est produit au cours de l'électrolyse en raison de l'infiltration du sel au cœur du matériau d'anode (figure V-24.b).

#### e. Evaluation de la qualité du dépôt de titane par analyse élémentaire, dosage de l'oxygène et du carbone

Les dépôts de titane obtenus par électro-raffinage ont été analysés par analyse chimique élémentaire afin de déterminer la quantité de carbone et d'oxygène hypothétiquement présente dans le produit cathodique. La quantité d'oxygène a été déterminée par l'analyseur O, N, H et celle du carbone par l'analyseur C, S.

Deux séries d'échantillons ont été analysées, l'une obtenue avec une anode en titane pur à 99,7 mass % et l'autre avec une anode en oxycarbure de titane de stœchiométrie  $TiC_{0,52}O_{0,48}$ . L'idée est de pouvoir comparer la quantité d'oxygène et de carbone présente dans les différents dépôts de titane.

Il a été choisi d'effectuer l'analyse sur des dépôts de titane nettoyés afin d'éviter de détériorer l'appareil par évaporation du sel piégé dans le dépôt brut. Ce choix entraînera une incertitude sur la quantité d'oxygène présente dans le dépôt de titane non nettoyé.

Les éléments carbone et oxygène ont été dosés pour les dépôts de titane obtenus par électro-raffinage d'une plaque de titane. En effet, l'oxygène peut provenir soit du milieu salin soit du nettoyage des dépôts tandis que le carbone peut être issu du creuset en carbone vitreux utilisé comme réservoir de sel fondu.

L'analyse élémentaire a été réalisée sur six lots : trois lots pour chaque anode. Les valeurs expérimentales présentées sur le tableau V-11 sont des moyennes déterminées avec un nombre minimum de répétition égal à cinq pour chacune des densités de courant employées lors des électrolyses.

Tableau V-11 : tableau représentant les teneurs en carbone et oxygène dans les dépôts de titane obtenus par électro-raffinage des deux anodes : plaque de titane et barreau en oxycarbure de titane.

| $J_c$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | Plaque de titane |            | $J_c$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | Barreau en oxycarbure de titane |            |
|------------------------------|------------------|------------|------------------------------|---------------------------------|------------|
|                              | C (% mass)       | O (% mass) |                              | C (% mass)                      | O (% mass) |
| 80                           | 0,05             | 0,90       | 80                           | 0,08                            | 0,97       |
| 120                          | 0,06             | 1,73       | 100                          | 0,04                            | 0,97       |
| 180                          | 0,04             | 1,72       | 130                          | 0,04                            | 0,97       |

Les teneurs en carbone dans les dépôts obtenus avec une anode en titane pur et ceux avec l'oxycarbure de titane (TiC<sub>0,52</sub>O<sub>0,48</sub>) sont faibles et identiques. Ceci implique que l'électro-raffinage d'un matériau d'anode avec 0,52 mol % de carbone, dans les conditions utilisées lors de ces études, ne conduit pas à une contamination en carbone du dépôt final. En revanche, les teneurs en oxygène sont autant élevées pour les dépôts de titane résultant d'un électro-raffinage d'une plaque de titane que celles pour le barreau d'oxycarbure de titane, possédant 0,48 mol % d'oxygène.

Deux hypothèses peuvent expliquer cette teneur élevée en oxygène :

- la première repose sur le fait que l'oxygène présent dans les dépôts de titane pourrait provenir du sel fondu où la présence d'oxydes ou d'oxychlorures est souvent détectée [3], [168]. Il est vrai que les voltammogrammes cycliques n'ont pas montré de pic attribué au couple oxygène mais il serait intéressant de désoxygéner le bain fondu avant les essais d'électro-raffinage, en réalisant une pré-électrolyse ;

- la seconde est corrélée à l'étape de nettoyage à l'eau des dépôts de titane (cf. paragraphe V.2.2.b).

Cette dernière hypothèse semble la plus cohérente car les deux derniers dépôts obtenus avec une plaque de titane sont restés longtemps (30 minutes de plus que pour le premier dépôt) dans l'eau, d'où la teneur élevée en oxygène de 1,7 mass %.

Le tableau I-1 présenté dans le chapitre 1 (paragraphe I.1) donne la nature des principales impuretés présentes dans les quatre grades du titane commercialement pur (CP). En comparant les teneurs en oxygène et en carbone de ce travail avec celles données par la norme ASTM pour le titane pur, il est clair que la teneur en carbone répond parfaitement aux critères de pureté (inférieure à 0,1 mass %), mais pour l'oxygène, la valeur obtenue dans ce travail est supérieure au 0,4 % massique requis.

L'obtention de poudres de titane métallique de surface spécifique sans doute largement supérieure à du titane massif n'est sans doute pas favorable pour minimiser la contamination par l'oxygène des dépôts de Ti. Il aurait été intéressant de réaliser un séchage sous vide juste après le nettoyage des dépôts pour améliorer ce point.

Ces résultats sont incohérents avec la publication [157] décrite dans le paragraphe V.1, attestant d'une teneur en oxygène de 240 ppm. Néanmoins, Kang *et al* n'ont pas mentionné la durée de rinçage des dépôts à l'eau. Par conséquent, nous pensons qu'il est assez faible puisque l'élimination du sel des dépôts a été réalisée avec un nettoyage à l'acide et non à l'eau comme cela a été fait dans ce travail de thèse.

## **f. Conclusion**

Ces travaux ont montré qu'il est possible d'obtenir du titane métallique par électro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane.

Le potentiel de dissolution de l'oxycarbure de titane est proche du potentiel du couple  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ . Cette proximité des potentiels peut entraîner la formation de l'espèce  $Ti^{4+}$  au cours de l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane et ainsi diminuer les rendements faradiques si la densité de courant appliquée durant les électrolyses n'est pas bien définie. Dans le cas de nos travaux, les rendements faradiques d'électrodéposition du titane issus de l'électro-raffinage d'une anode  $TiC_xO_y$  sont élevés, de l'ordre de 90%, ce qui montre que les densités de courant d'électrolyse sont bien ajustées et ne permettent pas la formation de l'espèce  $Ti^{4+}$ .

L'anode en oxycarbure de titane possède une microstructure poreuse qui a entraîné une dissolution non uniforme du matériau d'anode et une perte de matière de 15% massique dans le sel fondu lors des expériences d'électro-dissolution.

Au cours de l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane, les gaz générés à l'anode, analysés par spectrométrie de masse, sont majoritairement CO et sous forme minoritaire CO<sub>2</sub>. Les faibles densités de courant employées durant les électrolyses pour éviter la formation de Ti<sup>4+</sup> étaient en parfait accord avec la production du CO<sub>2</sub>. En effet, sa quantité augmente avec l'augmentation du courant appliqué. Minimiser la production du dioxyde de carbone a fait l'objet d'une attention particulière pour éviter d'altérer la stœchiométrie de l'anode en oxycarbure TiC<sub>0,48</sub>O<sub>0,52</sub>, de modifier ainsi la réaction de dissolution de l'anode et *in fine* d'entraîner une contamination du dépôt par le carbone et l'oxygène.

L'analyse par DRX des dépôts cathodiques confirme la présence du titane métallique. Les dépôts qui présentaient des traces de phase LiF ont été nettoyés une seconde fois sous ultrasons avec de l'eau ultra pure pour éliminer toute trace de sel dans le dépôt.

Les observations MEB des microstructures des dépôts de titane ont révélé la présence de grosses particules. La taille de ces particules est influencée par l'augmentation de la température et de la densité de courant. Une élévation de la température de 120 °C conduit à une augmentation de la taille des particules et cette dernière diminue avec l'augmentation de la densité de courant appliquée lors des expériences d'électrolyse.

Les analyses élémentaires des dépôts de titane produits par électro-raffinage des deux anodes ont montré une faible teneur en carbone dans les poudres de titane, inférieure à la norme donnée pour les différents grades commerciaux de titane. Cependant, la quantité d'oxygène présente est trop élevée en raison de la surface spécifique du dépôt produit.

### V.3. Conclusion

L'élaboration des dépôts de titane métallique a été réalisée dans un premier temps par électro-raffinage d'une plaque de titane (anode) dans le sel fondu  $\text{LiCl-LiF-K}_2\text{TiF}_6$  ( $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^3$ ). Cette étape permet d'optimiser les conditions opératoires d'électrodéposition à savoir la température et la densité de courant.

La caractérisation par diffraction des RX des dépôts à 580 et 700 °C confirme la formation du titane métallique hexagonal (Ti- $\alpha$ ). Les rendements faradiques déterminés par électrolyse sont excellents (90 %) et sont proches de ceux obtenus par chronopotentiométrie inverse. La variation de la densité de courant n'influence pas les rendements faradiques. L'augmentation de température de 100 °C (électrolyses réalisées à 700 °C) entraîne une légère croissance des rendements faradiques (95 %). Les dépôts électrolytiques contiennent une quantité de sel importante. Le dépôt est sous forme de poudre à 580 °C et plus dendritique à 700 °C.

L'observation MEB de la microstructure du dépôt de titane a montré que la taille des grains est importante, de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$ , et est bien supérieure aux 5  $\mu\text{m}$  où le titane est considéré comme pyrophorique. L'influence de la densité de courant et de la température sur la taille des cristallites formés à la cathode a également été examinée par MEB. La taille des particules augmente avec l'augmentation de la température et la diminution de la densité de courant.

Après la mise au point des paramètres électrochimiques pour l'électro-raffinage, l'anode en titane a été remplacée par celle en oxycarbure de titane. L'analyse DRX des produits cathodiques confirme la présence d'un dépôt de titane métallique. Les densités de courant anodique employées lors des expériences d'électro-raffinage, comprises entre 23 et 40  $\text{mA.cm}^{-2}$  ( $[\text{Ti}^{3+}] = 1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ,  $T=650 \text{ °C}$ ) étaient bien adaptées pour réaliser uniquement la réaction de dissolution de l'oxycarbure de titane et ne pas conduire à la formation d'espèces  $\text{Ti}^{4+}$ . Comme les rendements faradiques sont de l'ordre de 90 % et sont similaires à ceux obtenus sur la plaque de titane. Ceci confirme que les densités de courant appliquées durant l'électrolyse étaient bien adaptées pour effectuer uniquement la réaction de dissolution de l'oxycarbure de titane et non la formation de  $\text{Ti}^{4+}$ . L'analyse microstructurale de l'anode en oxycarbure de titane a montré la présence de porosités fermées au sein des particules. La présence de cette porosité pourrait conduire à un déchaussement des grains lors des électro-raffinages et à une perte de matière dans l'électrolyte fondu. Ceci a été



examiné en comparant le pourcentage expérimental de dissolution de la céramique  $TiC_xO_y$  qui est supérieur à la valeur théorique de 15 mass % (55 mass % au lieu de 40 mass % attendu).

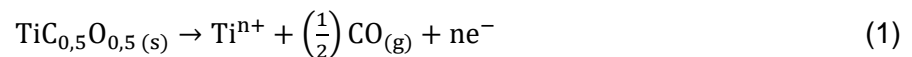
L'analyse élémentaire des dépôts de titane a montré une faible teneur en carbone et une forte teneur en oxygène dans les dépôts de titane produits par électro-raffinage des deux anodes utilisées (plaque de titane pur et barreau de  $TiC_{0.52}O_{0.48}$ ). La quantité d'oxygène élevée présente dans les dépôts n'est pas liée à la nature de l'anode utilisée, puisque la teneur en oxygène est identique dans les produits issus de l'électro-raffinage d'une plaque de titane et ceux obtenus par électro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane, mais plutôt soit au sel fondu qui peut contenir des oxydes ou des oxychlorures, soit au nettoyage à l'eau nécessaire à l'élimination du sel figé dans les dépôts de Ti.

## Conclusions et perspectives

---

L'objectif de cette thèse était d'élaborer du titane métallique *via* un procédé d'électro-raffinage dans un bain de sels fondus à partir d'une anode céramique en oxycarbure de titane. Cet objectif s'est appuyé sur deux voies complémentaires : i) la mise en place d'un procédé d'élaboration d'une anode en oxycarbure de titane de composition maîtrisée, proche de la stoechiométrie  $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$  ; ii) l'étude du comportement électrochimique des espèces de titane en solution dans deux différents sels chloro-fluorés l'optimisation des paramètres électrochimiques pour l'électro-dissolution d'une anode en titane, l'électro-raffinage d'une anode en oxycarbure de titane accompagné de l'analyse des gaz émis et de l'évaluation de la qualité des dépôts de titane cathodiques.

Concernant le premier volet « céramique », plusieurs faits marquants sont importants à mentionner. La synthèse de la solution solide d'oxycarbure de titane a été réalisée par carboréduction du dioxyde de titane à haute température. Plusieurs traitements thermiques ont été effectués dans le but de trouver les conditions opératoires conduisant à une composition proche de  $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ . En effet, l'utilisation d'une anode céramique de composition  $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$  permettrait dans une cellule d'électrolyse de libérer pour deux atomes de titane une molécule de monoxyde de carbone :



Il a été démontré que la réduction carbothermique de  $\text{TiO}_2$  sous balayage d'argon en présence de noir de carbone effectuée à 1400 et 1500 °C pendant une durée de 4 heures n'était pas complète et entraînait dans le produit final la présence résiduelle d'un sous-oxyde de type  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  en même temps que la phase  $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ . De plus, il est apparu nécessaire de réaliser un traitement d'homogénéisation suivi d'un traitement de recuit à une température de 1500 °C afin d'atteindre la composition désirée. A l'inverse, la réaction de carboréduction menée à 1600 °C pendant 4 heures ne nécessite pas de traitement de recuit mais s'accompagne d'une destabilisation de la phase oxycarbure de titane.

Après synthèse par carboréduction, un traitement de frittage a été nécessaire pour façonner les pièces utilisées en guise d'anode dans le procédé électrochimique étudié au cours de cette thèse. Le frittage « flash » (ou Spark Plasma Sintering) a été utilisé pour la mise en forme des anodes afin d'obtenir une densification du matériau à basse température et *a priori* un meilleur contrôle des microstructures. Les paramètres du cycle thermomécaniques « SPS » ont été ajustés en fonction des dimensions des pièces à fritter. Il a été montré par ailleurs que la phase oxycarbure de titane n'a pas subi de changement de composition au

cours du traitement thermomécanique SPS. Toutefois, ce traitement a provoqué un grossissement granulaire. De plus, la microstructure des grandes pastilles d'oxycarbure de titane (diamètre = 40 mm) est caractérisée par la présence de porosités fermées.

A propos du deuxième volet de ces travaux de recherche, l'étude du mécanisme de réduction des ions titane a été réalisée dans deux sels fondus ayant un rapport F/Ti différent. Le premier est un sel chlorure alimenté en ions fluorures via le soluté  $K_2TiF_6$  et le second est un sel chlorofluoré. Les deux milieux salins étudiés sont  $LiCl-KCl-K_2TiF_6$  et  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$ . Cette étude a montré que les mécanismes de réduction des ions titane changent avec l'augmentation du rapport F/Ti. Lorsque celui-ci est faible, la réduction se fait en deux étapes avec un passage obligatoire par l'intermédiaire réactionnel  $Ti^{2+}$ , comme c'est le cas pour le système  $LiCl-KCl-K_2TiF_6$  (F/Ti = 6). Les réactions mises en jeu sont :



La coexistence des degrés d'oxydation +III<sup>+</sup> et +II du titane conduit à la formation de réactions de médiamutation (réaction (5) et (6)), ces réactions sont responsables des pertes conséquentes sur les rendements faradiques :



Il est donc essentiel de stabiliser un seul degré d'oxydation de titane pour éviter de perdre des électrons, qui servent à réduire l'espèce  $Ti^{n+}$  en  $Ti^0$ , au profit de réactions parasites.

Dans le cas du système  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$ , le rapport F/Ti est élevé dans le sel fondu, soit 87, l'espèce majoritaire présente dans le sel est  $Ti^{3+}$  et l'espèce minoritaire est  $Ti^{2+}$ . La réduction des ions  $Ti^{3+}$  se produit en une seule étape avec échange de trois électrons, la réaction impliquée est la suivante :



Les rendements faradiques d'électrodéposition de Ti ont été déterminés par chronopotentiométrie inverse dans les deux milieux salins étudiés. Afin de se rapprocher des conditions d'un électrolyseur en simulant le dépôt électrolytique présent dans la cellule d'électrolyse, une plaque de titane a été immergée en permanence dans le sel fondu. Les rendements faradiques ont ainsi été étudiés en présence et en absence d'une plaque de titane.

Dans le premier sel,  $LiCl-KCl-K_2TiF_6$  (F/Ti=6), la présence d'une plaque de titane exerce une influence sur les espèces présentes en solution et *in fine* sur les

rendements faradiques d'électrodéposition de Ti. En effet, ces derniers sont de l'ordre de 50 % en absence d'un agent réducteur (plaque de titane) et augmente jusqu'à atteindre une valeur de 80 %. Ces résultats montrent que l'immersion d'une plaque de titane dans ce bain permet la conversion d'une partie des ions  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{2+}$  et réduisant ainsi l'impact de la réaction de médiamutation (6) sur les rendements faradiques. Un milieu chloré avec un faible rapport F/Ti est un système complexe dû à la présence minimum de deux complexes  $TiCl_3$  et  $TiCl_2$ , comme le montrent les études de chimie analytique et comme l'approuve la caractérisation par DRX réalisée sur le sel solidifié en fin d'étude.

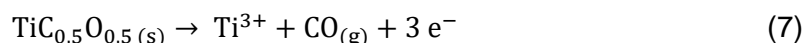
Dans le second sel,  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$  (F/Ti=87), la présence ou non d'une plaque de titane n'a aucun impact sur les espèces présentes en solution. Comme la réaction se fait majoritairement en une seule étape et qu'un seul complexe domine dans le sel, les rendements faradiques en absence d'agent réducteur sont excellents d'environ 90 % et s'élèvent à 95 % en sa présence. Ces résultats permettent de conclure à la présence de deux complexes : un  $Ti^{3+}$  fluoré et un autre  $Ti^{3+}$  chloré. De plus, il est possible de montrer que la plupart des électrons sont utilisés pour réduire le complexe fluoré de  $Ti^{3+}$  en Ti métal et que quelques électrons sont utilisés pour réduire le complexe chloré de  $Ti^{3+}$  en  $Ti^{2+}$  et puis en métal. Ce phénomène conduirait à l'augmentation de 5 % des rendements. Les fluorures sont connus pour complexer les hauts degrés d'oxydation du titane et déstabiliser les ions  $Ti^{2+}$  en rapprochant les potentiels des couples  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$  et  $Ti^{2+}/Ti^{3+}$  jusqu'à ce qu'ils soient fusionnés. L'analyse par DRX réalisée sur l'électrolyte en fin d'étude a confirmé les résultats de l'étude électro-analytique, à savoir la présence d'un complexe unique de  $TiF_3$ .

Le sel fondu retenu par la suite pour les expériences d'électrolyse a été  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$ .

Les ions fluorure étant connus pour solubiliser les oxydes, il était donc important d'étudier la stabilité de l'anode en oxycarbure de titane dans le sel fondu  $LiCl-LiF$ . Les voltammogrammes cycliques tracés avant et après l'immersion de l'anode dans le bain de sels fluorés étaient identiques, aucun pic n'est apparu dans la fenêtre électrochimique du sel et le niveau d'oxygène dans l'électrolyte n'a pas été affecté.

De plus, il a été montré que l'oxycarbure de titane était un matériau stable dans le sel fondu  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$  et possédait un potentiel de dissolution élevé proche du potentiel du couple  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ . Le défi de cette partie était de définir une plage de potentiels qui permette l'électro-dissolution de l'oxycarbure de titane et empêche la production de  $Ti^{4+}$  pour éviter de créer à nouveau la réaction de médiamutation (4) et de diminuer les rendements faradiques.

Lors de l'électro-raffinage de l'anode de composition  $TiC_xO_{1-x}$ , le titane présent dans le matériau se dissout dans la masse fondue sous forme de  $Ti^{3+}$  avec émission des gaz CO (majoritaire, 98,6 %) et  $CO_2$  (minoritaire, 1,43 %). Il a également été observé que la proportion des gaz émis à l'anode change avec la densité de courant appliquée pendant l'électro-raffinage de  $TiC_xO_y$ . L'augmentation du courant entraîne une diminution de la concentration de CO et une augmentation de celle de  $CO_2$ . La production de  $CO_2$  n'est pas favorable à la production d'un titane pur car elle va provoquer une modification de la composition de l'oxycarbure de titane et donc changer sa réaction de dissolution (réaction (7))



La densité de courant anodique appliquée pour les électrolyses a été maintenue basse, inférieure ou égale à  $37 \text{ mA.cm}^{-2}$  ( $[Ti^{3+}] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$  et  $T = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pour à la fois prévenir la production de  $Ti^{4+}$  et minimiser la formation de  $CO_2$ . Cependant, la densité de courant cathodique ne doit pas être faible pour rester dans la gamme de potentiel de réduction du  $Ti^{3+}$  en  $Ti^0$ . Le compromis entre les deux densités de courant peut être trouvé en ajustant le courant et la surface des deux électrodes employées pour les expériences d'électrolyse. La densité de courant limite de diffusion est de  $-667 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour  $[Ti^{3+}] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$  et  $T = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ , et dans le cadre de ce travail, il a été posé comme convention de ne pas dépasser un tiers du courant limite de diffusion afin d'éviter la formation des réactions secondaires non désirées.

Les conditions opératoires de l'électrolyse, en température et en densité de courant cathodique ont été par la suite optimisées. Il a été choisi de réaliser ses expériences avec une plaque de titane en guise d'anode afin de s'affranchir des problèmes liés à la production de gaz anodique et à la formation de  $Ti^{4+}$  (le potentiel des couples  $Ti^{3+}/Ti^0$  et  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  sont séparés de  $1,7 \text{ V}$  vs  $Cl_2/Cl^-$ ).

Les expériences d'électro-raffinage d'une plaque de titane ont été réalisées dans un plus grand volume de sel  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$  ( $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ ) à  $580$  et  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ g}$  au lieu de  $100 \text{ g}$  pour les études électro-analytiques. Le produit cathodique contient une quantité importante de sel,  $1,5 \text{ g}$  pour  $0,4 \text{ g}$  de titane métallique. Le sel a été éliminé des dépôts par un lavage sous ultrasons à l'eau ultra pure. Les dépôts de titane nettoyés et séchés ont été pesés afin de déterminer les rendements faradiques d'électrodéposition et de pouvoir les comparer à ceux obtenus par chronopotentiométrie inverse. Les rendements faradiques déterminés par électrolyse et ceux obtenus par chronopotentiométrie inverse sont similaires et se situent autour de  $90 \%$  à  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  et augmentent à  $95 \%$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'analyse DRX des dépôts cathodiques a confirmé la présence de titane métallique. Leur observation MEB indique la

présence de particules (ou d'agglomérats de particules métalliques) d'une granulométrie importante, d'environ 150  $\mu\text{m}$ , largement supérieure à la limite de pyrophoricité du titane (5 $\mu\text{m}$ ). L'influence de la densité de courant et de la température sur la taille des particules formées à la cathode a également été étudiée par MEB. Il a été constaté que la taille des particules de titane augmente avec l'augmentation de la température et la diminution de la densité de courant.

Après la mise au point des paramètres électrochimiques pour l'électro-raffinage, l'anode en titane a été remplacée par une anode en oxycarbure de titane et l'étude a été réalisée à une température intermédiaire des deux précédentes, soit 650 °C. Ces travaux ont montré qu'il était possible d'électrodéposer du titane métallique à partir d'une anode en oxycarbure de titane. Les rendements faradiques étaient identiques à ceux issus d'une anode en titane, soit 90 %. De plus, les densités de courant appliquées lors des expériences d'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane sont apparues bien adaptées pour uniquement dissoudre l'oxycarbure  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ . Les dépôts cathodiques analysés par DRX ont révélé la présence du titane métallique. Toutefois, la dissolution de l'anode en oxycarbure de titane n'est pas uniforme et représente une perte de matière dans le sel fondu de 15 % massique. Cette perte de masse semblerait être liée à la microstructure de l'anode avant électrolyse, qui contient des porosités fermées et permet au sel fondu de s'infiltrer plus aisément au cœur du matériau. Au final, cette infiltration facilitée peut provoquer un déchaussement des grains et une perte de matière dans l'électrolyte.

Les dépôts de titane obtenus par électro-raffinage des deux anodes, plaque de titane et barreau d'oxycarbure de titane, ont été analysées par analyse élémentaire afin de déterminer les quantités d'oxygène et de carbone présentes dans les dépôts. L'analyse a mis en évidence la présence d'une faible teneur en carbone, conforme à la norme donnée pour le titane CP, et d'une forte teneur en oxygène, non conforme à la norme. La quantité élevée d'oxygène ne peut pas provenir de l'anode en oxycarbure de titane. En effet, la teneur d'oxygène est identique pour tous les dépôts de titane, qu'ils soient obtenus avec une anode de titane pur ou une anode d'oxycarbure de titane. La source d'oxygène provient soit de l'électrolyte fondu, qui peut contenir des oxydes ou des oxychlorures, soit de l'étape de nettoyage à l'eau nécessaire à l'élimination du sel figé dans les dépôts de titane.

En perspectives, il serait souhaitable de compléter les études du comportement électrochimique des ions titane par des analyses spectroscopiques UV-visible. Il serait envisagé de réaliser ces analyses dans un électrolyte organique avec l'ajout d'un soluté de titane fluoré à température ambiante. L'idée était d'identifier les complexes de titane présents en solution en fonction du rapport F/Ti, en présence et en absence d'un agent réducteur.

Du point de vue du procédé céramique, il serait possible de modifier la durée et/ou la contrainte appliquée lors du traitement SPS afin de réduire la porosité résiduelle et donc la perte de matière. Plus généralement, de réaliser une carte de frittage de l'oxycarbure de frittage pour identifier les conditions de frittage les plus favorables pour avoir un matériau d'anode totalement dense avec contrôle de la taille de grains.

Il serait également intéressant de réaliser des analyses DRX des sels à haute température au lieu de la température ambiante afin de se rapprocher des conditions d'un électrolyte fondu.

Les dépôts de titane contiennent une quantité importante de sels piégés, trois fois la masse de titane métallique. Il serait donc souhaitable d'évaluer la teneur en sel emprisonné dans une plus grande masse de dépôt et, en fonction du résultat, d'établir un processus pour réduire sa quantité dans le produit cathodique,

Dans le but de minimiser la teneur en oxygène dans les poudres de titane, il serait nécessaire de soit supprimer l'étape nettoyage aqueux avant de déterminer la pureté du métal pour vérifier si elle est la source de contamination en oxygène. Si c'est le cas, améliorer l'étape de nettoyage en réalisant un séchage en température sous vide des dépôts de Ti ou basculer à des procédés de purification.

## Références bibliographiques

---

- [1] P. Chamelot, « Procédés électrochimiques en sels fondus pour la préparation de terres rares métalliques », p. 3.
- [2] F. Zhu, K. Qiu, et Z. Sun, « Preparation of Titanium from  $TiCl_4$  in a Molten Fluoride-chloride Salt », *Electrochemistry*, vol. 85, n° 11, p. 715-720, 2017, doi: 10.5796/electrochemistry.85.715.
- [3] B. Claux, « Etude de la réduction électrochimique d'oxydes d'actinides en milieu sels fondus », These de doctorat, Grenoble, 2011. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2011GRENI014>
- [4] S. Bolmont, « Étude de la réduction électrochimique des oxydes de métaux d'intérêt nucléaire en milieux de chlorures fondus », These de doctorat, Toulouse 3, 2014. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2014TOU30201>
- [5] M. V. Ginatta, « Titaniumm Electrowinning », in *International Symposium of Ionic Liquids*, 2003, p. 15.
- [6] « EHKTechnologies, "Summary of emerging Titanium Cost Reduction Technologies," US Department of Energy, Vancouver, WA2004. »
- [7] P. Kofstad, K. Hauffe, H. Kjöllesdal, P. Siekevitz, L. Ernster, et E. Diczfalusy, « Investigation on the Oxidation Mechanism of Titanium. », *Acta Chem. Scand.*, vol. 12, p. 239-266, 1958, doi: 10.3891/acta.chem.scand.12-0239.
- [8] I. Inagaki, Y. Shirai, T. Takechi, et N. Ariyasu, « Application and Features of Titanium for the Aerospace Industry », n° 106, p. 6, 2014.
- [9] E. F. A. D. says, « Titanium Alloys for Aeroengine and Airframe Applications », *AZoM.com*, 13 août 2002. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1569> (consulté le 7 juillet 2022).
- [10] A. Kanjer, « De l'efficacité des procédés SMAT et de choc laser dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température d'alliages de titane », PhD Thesis, Université Bourgogne Franche-Comté, 2017.
- [11] C. N. Elias, J. H. C. Lima, R. Valiev, et M. A. Meyers, « Biomedical applications of titanium and its alloys », *Jom*, vol. 60, n° 3, p. 46-49, 2008.
- [12] M. El Khalloufi, O. Drevelle, et G. Soucy, « Titanium: An Overview of Resources and Production Methods », *Minerals*, vol. 11, n° 12, p. 1425, déc. 2021, doi: 10.3390/min11121425.
- [13] D. Knittel et J. B. Wu, « Titanium and Its Alloys », *Mech. Eng. Handb.*, p. 1-18, 1998.
- [14] « Traitements thermiques des alliages de titane », *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-traitement-des-metaux-tiamd/archive-2/traitements-thermiques-des-alliages-de-titane-m1335/> (consulté le 7 juillet 2022).
- [15] « AMELIORATION DES PROPRIETES TRIBOLOGIQUES », p. 10.
- [16] W. Elmay, « Développement de nouveaux alliages biocompatibles instables mécaniquement à bas module d'Young », p. 223.
- [17] « Titanium alloys for aerospace structures and engines », in *Introduction to Aerospace Materials*, Elsevier, 2012, p. 202-223. doi: 10.1533/9780857095152.202.
- [18] Y. Balcaen, « Etude des mécanismes de déformation du titane T40 en formage incrémental », phdthesis, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2013. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00934317>



- [19] C. Fizanne, « Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme », Thèse de doctorat, Rennes, INSA, 2014. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2014ISAR0005>
- [20] L. Ferrari, « L'innovation dans l'industrie hélicoptériste », PhD Thesis, Paris, CNAM, 2011.
- [21] H. Jabir, « Caractérisation à l'échelle locale des propriétés superélastiques d'alliages de titane massifs et sous forme de revêtements », PhD Thesis, INSA de Rennes, 2018.
- [22] A. K. Sachdev, K. Kulkarni, Z. Z. Fang, R. Yang, et V. Girshov, « Titanium for Automotive Applications: Challenges and Opportunities in Materials and Processing », *JOM*, vol. 64, n° 5, p. 553-565, mai 2012, doi: 10.1007/s11837-012-0310-8.
- [23] « Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages », *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/elaboration-et-recyclage-des-metaux-de-transition-42649210/metallurgie-et-recyclage-du-titane-et-de-ses-alliages-m2355/> (consulté le 7 juillet 2022).
- [24] D. J. Jarvis et D. Voss, « IMPRESS Integrated Project—An overview paper », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 413-414, p. 583-591, déc. 2005, doi: 10.1016/j.msea.2005.09.066.
- [25] « SANDVIK Ti GRADE 9 TUBE AND PIPE, SEAMLESS - PDF Free Download ». <https://docplayer.net/227093091-Sandvik-ti-grade-9-tube-and-pipe-seamless.html> (consulté le 7 juillet 2022).
- [26] M. Debreceeni, D. Jaekle, et T. Kuo, « Development of a Titanium Propellant Tank », in *39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Huntsville, Alabama, juill. 2003. doi: 10.2514/6.2003-4604.
- [27] O. Umezawa et K. Ishikawa, « Electrical and thermal conductivities and magnetization of some austenitic steels, titanium and titanium alloys at cryogenic temperatures », *Cryogenics*, vol. 32, n° 10, p. 873-880, janv. 1992, doi: 10.1016/0011-2275(92)90353-C.
- [28] D. Mihai *et al.*, « Design, analysis and evaluation of titanium antenna reflector for deep space missions », *Acta Astronaut.*, vol. 184, p. 101-118, juill. 2021, doi: 10.1016/j.actaastro.2021.04.006.
- [29] Z. Lin, K. Song, et X. Yu, « A review on wire and arc additive manufacturing of titanium alloy », *J. Manuf. Process.*, vol. 70, p. 24-45, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jmapro.2021.08.018.
- [30] S. Amélio, « Evolution microstructurale d'un alliage à base TiAl : sollicitation mécanique par compression dynamique et stabilité thermique », Theses, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Consulté le: 7 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752531>
- [31] E. A. Loria, « Quo vadis gamma titanium aluminide », *Intermetallics*, vol. 9, n° 12, p. 997-1001, déc. 2001, doi: 10.1016/S0966-9795(01)00064-4.
- [32] T. Tetsui, « Application of TiAl in a Turbocharger for Passenger Vehicles », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 3, n° 5, p. 307-310, mai 2001, doi: 10.1002/1527-2648(200105)3:5<307::AID-ADEM307>3.0.CO;2-3.
- [33] M. Lamirand, « Influence de l'oxygène, de l'azote et du carbone sur la microstructure et la ductilité des alliages TiAl », 2004. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2004PA120001/document>
- [34] P.-F. Louvigné, « Etude de veille sur le marché du titane 2018 – 2020 », p. 158, 2018.
- [35] « SchumerthDennis. The big, green, clean machine - A nuclear renaissance update for the titanium industry. International Titanium Association. 2009. » Consulté le: 9 juillet 2022.

- [En ligne]. Disponible sur: [https://cdn.ymaws.com/titanium.org/resource/resmgr/2005\\_2009\\_papers/SchumerthDennis\\_2009.pdf](https://cdn.ymaws.com/titanium.org/resource/resmgr/2005_2009_papers/SchumerthDennis_2009.pdf)
- [36] O. Takeda, T. Ouchi, et T. H. Okabe, « Recent Progress in Titanium Extraction and Recycling », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 51, n° 4, p. 1315-1328, août 2020, doi: 10.1007/s11663-020-01898-6.
- [37] Z. Z. Fang *et al.*, « Powder metallurgy of titanium – past, present, and future », *Int. Mater. Rev.*, vol. 63, n° 7, p. 407-459, oct. 2018, doi: 10.1080/09506608.2017.1366003.
- [38] W. Kroll, « The Production of Ductile Titanium », *Trans. Electrochem. Soc.*, vol. 78, n° 1, p. 35, 1940, doi: 10.1149/1.3071290.
- [39] N. C. Kothari, « Recent developments in processing ilmenite for titanium », *Int. J. Miner. Process.*, vol. 1, n° 4, p. 287-305, déc. 1974, doi: 10.1016/0301-7516(74)90001-5.
- [40] T. H. Okabe et Y. Waseda, « Producing titanium through an electronically mediated reaction », *JOM*, vol. 49, n° 6, p. 28-32, juin 1997, doi: 10.1007/BF02914710.
- [41] D. J. Fray, « Novel methods for the production of titanium », *Int. Mater. Rev.*, vol. 53, n° 6, p. 317-325, nov. 2008, doi: 10.1179/174328008X324594.
- [42] Y. Zhang, Z. Z. Fang, P. Sun, S. Zheng, Y. Xia, et M. Free, « A Perspective on Thermochemical and Electrochemical Processes for Titanium Metal Production », *JOM - J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 69, p. 1861-1868, oct. 2017, doi: 10.1007/s11837-017-2481-9.
- [43] K. Moussaoui, « Influence de l'usinage sur la durée de vie en fatigue de pièces aéronautiques en alliage de titane », Thèse de doctorat, Toulouse 3, 2013. Consulté le: 9 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2013TOU30114>
- [44] K. F. Dring, « Electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride », PhD Thesis, Imperial College London (University of London), 2006.
- [45] Y. Song, Z. Dou, T. Zhang, et Y. Liu, « Research Progress on the Extractive Metallurgy of Titanium and Its Alloys », *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 42, n° 8, p. 535-551, nov. 2021, doi: 10.1080/08827508.2020.1793145.
- [46] M. V. Ginatta, « Phase transformation in the electrodeposition of titanium from molten salts », PhD Thesis, Colorado School of Mines, 1970.
- [47] M. V. Ginatta, « Economics and production of primary Titanium by electrolytic winning », in *EPD Congress*, 2001.
- [48] M. V. Ginatta, « Titaniumm Electrowinning », in *International Symposium of Ionic Liquids*, 2003, p. 15.
- [49] Marco V. Ginatta and Gianmichele Orsello, « Plant for the Electrolytic Production of Reactive Metals in Molten Salts Baths, United States Patent N. 4,670,121 », juin 1987.
- [50] CH. RVS. Nagesh et C. S. Ramachandran, « Electrochemical process of titanium extraction », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 17, n° 2, p. 429-433, avr. 2007, doi: 10.1016/S1003-6326(07)60110-1.
- [51] B. Yan, « Electrolysis of Titanium Oxide to Titanium in Molten Cryolite Salt », *undefined*, 2016, Consulté le: 10 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/Electrolysis-of-Titanium-Oxide-to-Titanium-in-Salt-Yan/ae86ebc9e01a13e29ca5cc5a9ac61f50a77a26c9>
- [52] « South African titanium : techno-economic evaluation of the alternatives to the Kroll process | Semantic Scholar ». <https://www.semanticscholar.org/paper/South-African-titanium-%3A-techno-economic-evaluation-Tonder/cc0917ceb51f5f1f2afac5e6210ea2a5b17607a> (consulté le 10 juillet 2022).

- [53] C. Breitkopf et K. Swider-Lyons, *Springer handbook of electrochemical energy*. Springer, 2017.
- [54] S. Bolmont, « Étude de la réduction électrochimique des oxydes de métaux d'intérêt nucléaire en milieux de chlorures fondus », PhD Thesis, Toulouse 3, 2014.
- [55] K. S. Mohandas, « Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: a review », *Miner. Process. Extr. Metall.*, vol. 122, n° 4, p. 195-212, déc. 2013, doi: 10.1179/0371955313Z.00000000069.
- [56] D. Fray et C. Schwandt, « Aspects of the application of electrochemistry to the extraction of titanium and its applications », *Mater. Trans.*, p. MK201619, 2017.
- [57] V. A. Lebedev, V. I. Sal'nikov, I. A. Sizikov, et D. A. Rymkevich, « Mechanism and kinetics of processes occurring at TiO<sub>2</sub> cathode in CaCl<sub>2</sub>-CaO melt », *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 80, n° 9, p. 1503-1508, 2007.
- [58] R. O. Suzuki, K. Ono, et K. Teranuma, « Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl<sub>2</sub> », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 34, n° 3, p. 287-295, 2003.
- [59] Y. Sakamura, M. Kurata, et T. Inoue, « Electrochemical reduction of UO<sub>2</sub> in molten CaCl<sub>2</sub> or LiCl », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 3, p. D31, 2006.
- [60] M. Bertolini, L. Shaw, L. England, K. Rao, J. Deane, et J. Collins, « The FFC Cambridge process for production of low cost titanium and titanium powders », in *Key Engineering Materials*, 2010, vol. 436, p. 75-83.
- [61] R. O. Suzuki, S. Natsui, et T. Kikuchi, « OS process : Calciothermic reduction of TiO<sub>2</sub> via CaO electrolysis in molten CaCl<sub>2</sub>. », in *Extractive Metallurgy of Titanium*, Elsevier, 2020, p. 287-313. doi: 10.1016/B978-0-12-817200-1.00012-0.
- [62] K. Ono et R. O. Suzuki, « A new concept for producing Ti sponge: Calciothermic reduction », *JOM*, vol. 54, n° 2, p. 59-61, févr. 2002, doi: 10.1007/BF02701078.
- [63] R. O. Suzuki, « Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt », *JOM*, vol. 59, n° 1, p. 68-71, janv. 2007, doi: 10.1007/s11837-007-0014-7.
- [64] R. O. Suzuki et S. Fukui, « Reduction of TiO in Molten CaCl by Ca Deposited during CaO Electrolysis », *Mater. Trans.*, vol. 45, n° 5, p. 1665-1671, 2004, doi: 10.2320/matertrans.45.1665.
- [65] D.-I. K. Sommer, B. Friedrich, et M. Recycling, « Titanium molten salt electrolysis—latest developments », in *Proceedings of EMC*, 2005, p. 1.
- [66] Chinuka Limited, « Titanium Metal Production through Electroextraction – Refining », *Bus. Plan Outlook*, janv. 2015.
- [67] O. S. Kjos, G. M. Haarberg, et A. M. Martinez, « Titanium Production from Oxycarbide Anodes », *ECS Trans.*, vol. 16, n° 49, p. 229-237, août 2009, doi: 10.1149/1.3159327.
- [68] D. J. Fray et S. Jiao, « Treatment of titanium ores », US9181604B2, 10 novembre 2015 [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US9181604B2/en>
- [69] S. Jiao, X. Ning, K. Huang, et H. Zhu, « Electrochemical dissolution behavior of conductive TiC<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub> solid solutions », *Pure Appl. Chem.*, vol. 82, n° 8, p. 1691-1699, mai 2010, doi: 10.1351/PAC-CON-09-10-39.
- [70] J. Withers, J. Laughlin, Y. Elkadi, J. DeSilva, et R. O. Loutfy, « A Continuous Process to Produce Titanium Utilizing Metallothermic Chemistry », *Key Eng. Mater.*, vol. 436, p. 55-60, mai 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.436.55.

- [71] D. Tian, M. Wang, H. Jiao, et S. Jiao, « Improved USTB Titanium Production with a  $Ti_2CO$  Anode Formed by Casting », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 8, p. E226-E230, 2019, doi: 10.1149/2.0271908jes.
- [72] F. Fatollahi-Fard, « Production of Titanium Metal by an Electrochemical Molten Salt Process », PhD Thesis, Carnegie Mellon University, 2017.
- [73] B. N. Popov, M. C. Kimble, R. E. White, et H. Wendt, « Electrochemical behaviour of titanium(II) and titanium(III) compounds in molten lithium chloride/ potassium chloride eutectic melts », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, n° 4, p. 351-357, avr. 1991, doi: 10.1007/BF01020221.
- [74] S. Jiao et H. Zhu, « Novel metallurgical process for titanium production », *J. Mater. Res.*, vol. 21, n° 9, p. 2172-2175, 2006.
- [75] S. Jiao et H. Zhu, « Electrolysis of  $Ti_2CO$  solid solution prepared by  $TiC$  and  $TiO_2$  », *J. Alloys Compd.*, vol. 438, n° 1-2, p. 243-246, 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.08.016.
- [76] S. Kuai et J. Meng, Éd., *Electrolysis: theory, types, and applications*. New York: Nova Science Publishers, 2009.
- [77] J. Withers, J. Laughlin, Y. Elkadi, J. DeSilva, et R. O. Loutfy, « The Electrolytic Production of Ti from a  $TiO_2$  Feed (The DARPA Sponsored Program) », *Key Eng. Mater.*, vol. 436, p. 61-74, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.436.61.
- [78] S. K. Maity, M. C. Shekhar, et V. Ananth, « An exploratory study of electrodeposition of titanium using titanium dioxide carbon composite anode and molten aluminium cathode », *Miner. Process. Extr. Metall.*, vol. 118, n° 1, p. 10-17, mars 2009, doi: 10.1179/174328508X370011.
- [79] G. M. Haarberg, W. Rolland, Å. Sterten, et J. Thonstad, « Electrodeposition of titanium from chloride melts », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 23, n° 3, p. 217-224, mars 1993, doi: 10.1007/BF00241912.
- [80] A. Maître, « Réactivité des mélanges oxydes-carbone dans la synthèse des carbures de titane et de zirconium : aspects cinétiques et technologiques », These de doctorat, Limoges, 1998. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/1998LIMO0037>
- [81] M. Balestrat, « Elaboration et caractérisation d'objets massifs nanocomposites base carbure de silicium comme absorbeurs solaires », These de doctorat, Limoges, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2019LIMO0102>
- [82] « Fours moufle étanche à paroi froide jusqu'à 2400 °C | Nabertherm ». <https://nabertherm.com/fr/produits/industrie/fabrication-additive/systemes-base-de-liants/fours-moufle-etanche-paroi-froide-0>
- [83] I. Kiyoshi, « Electric-discharge sintering », US3241956A, 22 mars 1966 [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US3241956A/en>
- [84] I. Kiyoshi, « Apparatus for electrically sintering discrete bodies », US3250892A, 10 mai 1966 [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US3250892A/en?q=US3250892>
- [85] Z. Munir, U. Anselmi-tamburini, et M. Ohyanagi, « The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, p. 763-777, févr. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6555-2.
- [86] F. V. Lenel, « Resistance Sintering Under Pressure », *JOM*, vol. 7, n° 1, p. 158-167, janv. 1955.
- [87] L. Roumiguier, « Frittage par Spark Plasma Sintering de céramiques de carbure de bore : modélisation numérique du procédé et optimisation des nano-,microstructures

- pour l'amélioration des performances des absorbants en réacteurs à neutrons rapides », These de doctorat, Limoges, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2019LIMO0109>
- [88] P. Acquier, « Densification de matériaux pulvérulents par un procédé innovant de frittage flash DCRS: Dynamic Compaction Resistance Sintering », p. 168.
- [89] Y. Norikawa, K. Yasuda, et T. Nohira, « Electrochemical Behavior of Ti(III) Ions in Molten LiF–LiCl: Comparison with the Behavior in Molten KF–KCl », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, n° 8, p. 082502, janv. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab8806.
- [90] A. Ševčík, « Oscillographic polarography with periodical triangular voltage », *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 13, p. 349-377, 1948, doi: 10.1135/cccc19480349.
- [91] T. Berzins et P. Delahay, « Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, n° 3, p. 555-559, févr. 1953, doi: 10.1021/ja01099a013.
- [92] L. Diaz, « Développement d'un procédé d'électrolyse des terres rares (néodyme et dysprosium) en milieux sels fondus », These de doctorat, Toulouse 3, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2018TOU30375>
- [93] L. L. Faulkner et A. J. Bard, *Electrochemical methods and applications*, 2nd ed. New Yor: Wiley, 2001.
- [94] « Comportement de métaux et alliages en milieux fluorures fondus ». <https://1biblio.com/document/qmj83nn7-comportement-m%C3%A9taux-alliages-milieux-fluorures-fondus.html>
- [95] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2. edition. New York Weinheim: Wiley, 2001.
- [96] H. Wiese, « R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher und J. Robinson (Southampton Electrochemistry Group): Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1985. 443 Seiten, Preis: £ 49.50 (gebunden), £ 19.75 (paper back). », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 90, n° 6, p. 559-559, 1986, doi: 10.1002/bbpc.19860900614.
- [97] C. Hamel, P. Chamelot, et P. Taxil, « Neodymium(III) cathodic processes in molten fluorides », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 25, p. 4467-4476, oct. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.05.003.
- [98] P. CHAMELOT, B. LAFAGE, et P. TAXIL, « Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium », *Using Sq.-Wave Voltammetry Monit. Molten Alkaline Fluoride Baths Electrodepos. Niobium*, vol. 43, n° 5-6, p. 607-616, 1998.
- [99] A. J. Bard, L. R. Faulkner, et H. S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [100] T. Berzins et P. Delahay, « Theory of Electrolysis at Constant Current in Unstirred Solution. II. Consecutive Electrochemical Reactions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, n° 17, p. 4205-4213, sept. 1953, doi: 10.1021/ja01113a022.
- [101] R. K. Jain, H. C. Gaur, E. J. Frazer, et B. J. Welch, « Chronopotentiometry: A review of applications in molten salts », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 78, n° 1, p. 1-30, mai 1977, doi: 10.1016/S0022-0728(77)80419-1.
- [102] « Pyrométallurgie et électroraffinage du cuivre », *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/metallurgie-extractive-42369210/pyrometallurgie-et-electroraffinage-du-cuivre-m2241/>

- [103] J. Bouclon, « Spectrométrie de masse FT-ICR bidimensionnelle, développements et applications », phdthesis, Université Paris sciences et lettres, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01872601>
- [104] F. Canon, « Contribution de la spectrométrie de masse à l'étude des interactions entre les protéines salivaires riche en proline et les tanins. », These de doctorat, Montpellier, SupAgro, 2010. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2010NSAM0015>
- [105] Z. Cao, W. Xie, I.-H. Jung, G. Du, et Z. Qiao, « Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the Ti-C-O System and Its Applications to Carbothermic TiO<sub>2</sub> Reduction Process », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 46, n° 4, p. 1782-1801, août 2015, doi: 10.1007/s11663-015-0344-8.
- [106] B. N. Popov, M. C. Kimble, R. E. White, et H. Wendt, « Electrochemical behaviour of titanium (II) and titanium (III) compounds in molten lithium chloride/potassium chloride eutectic melts », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, n° 4, p. 351-357, 1991.
- [107] C. H. De Novion et V. Maurice, « III.-INTERSTITIAL COMPOUNDS. ORDER AND DISORDER IN CARBIDES AND NITRIDES », *J. Phys. Colloq.*, vol. 38, n° C7, p. C7-211, 1977.
- [108] H. Okamoto, « C-Ti (carbon-titanium) », *J. Phase Equilibria*, vol. 19, n° 1, p. 89-89, 1998.
- [109] A. Maître, « Réactivité des mélanges oxydes-carbone dans la synthèse des carbures de titane et de zirconium : aspects cinétiques et technologiques », These de doctorat, Limoges, 1998. Consulté le: 26 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/1998LIMO0037>
- [110] H. O. Pierson, *Handbook of refractory carbides & nitrides: properties, characteristics, processing and applications*. William Andrew, 1996.
- [111] J. J. Nickl, « The refractory carbides. Von E. K. Storms. Aus der Reihe refractory materials. Vol. 2, herausgeg. von J. L. Margrave. Academic Press, New York-London 1967. 1. Aufl., XIII, 285 S., 74 Abb. und 83 Tab. \$ 12.50. », *Angew. Chem.*, vol. 81, n° 11, p. 436-436, juin 1969, doi: 10.1002/ange.19690811122.
- [112] A. J. M. de Oca-Valero, « Elaboration du carbure et du nitrure de titane par ds procédés chimiques et physiques en phase vapeur: caractérisation de la microstructure », PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2002.
- [113] A. Van der Drift, « Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers », *Philips Res Rep*, vol. 22, n° 3, p. 267, 1967.
- [114] T. Y. Kosolapova, *Carbides: properties, production, and applications*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [115] M. Hu, R. Wei, Z. Qu, F. Yin, Y. Xu, et Q. Deng, « Preparation of TiC by carbothermal reduction in vacuum and acid leaching using blast furnace slag bearing titania », *Green Process. Synth.*, vol. 5, n° 2, janv. 2016, doi: 10.1515/gps-2015-0092.
- [116] A. Dvivedi, P. Kumar, et I. Singh, « Experimental investigation and optimisation in EDM of Al 6063 SiCp metal matrix composite », *Int. J. Mach. Mach. Mater.*, vol. 3, n° 3-4, p. 293-308, 2008.
- [117] K.-T. Chiang et F.-P. Chang, « Applying grey forecasting method for fitting and predicting the performance characteristics of an electro-conductive ceramic (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+30% TiC) during electrical discharge machining », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 33, n° 5, p. 480-488, 2007.
- [118] B. Jiang, K. Huang, Z. Cao, et H. Zhu, « Thermodynamic study of titanium oxycarbide », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 43, n° 10, p. 3510-3514, 2012.

- [119] D. N. Miller *et al.*, « Studies on the crystal structure, magnetic and conductivity properties of titanium oxycarbide solid solution ( $\text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$ ) », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 15, p. 5730-5736, 2016, doi: 10.1039/C6TA00042H.
- [120] J. P. Flach, P. H. F. de Lima, J. C. Sparks, M. Islam, et R. Martinez-Duarte, « Synthesis of Titanium Oxycarbide through Carbothermal Reduction of Titanium Dioxide Nanoparticles and Renewable Biopolymers », *ECS Trans.*, vol. 72, n° 1, p. 17, 2016.
- [121] J. M. Chappé *et al.*, « Analysis of multifunctional titanium oxycarbide films as a function of oxygen addition », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 8-9, p. 2525-2534, 2012.
- [122] C. Oshima, S. Otani, M. Aono, S. Zaima, et Y. Shibata, « Titanium oxycarbide on TiC (100) surface », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 22, n° 6R, p. 930, 1983.
- [123] A. N. Enyashin et A. L. Ivanovskii, « Structural, cohesive and electronic properties of titanium oxycarbides ( $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ ) nanowires and nanotubes: DFT modeling », *Chem. Phys.*, vol. 362, n° 1-2, p. 58-64, 2009.
- [124] D. J. Fray et S. Jiao, « Treatment of titanium ores », US9181604B2, 10 novembre 2015 Consulté le: 26 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US9181604B2/en>
- [125] J. C. Withers et R. O. Loutfy, « Thermal and electrochemical process for metal production », EP1957683A2, 20 août 2008 Consulté le: 26 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/EP1957683A2/en>
- [126] F. Réjasse, « Etude de la réactivité des dioxydes métalliques du groupe IVb en présence de carbone par une approche (micro)-structurale: Application à la modélisation des diagrammes de phases ternaires Me-CO (où Me= Ti, Zr, Hf) », PhD Thesis, Université de Limoges, 2015.
- [127] L.-M. Berger, W. Gruner, E. Langhof, et S. Stolle, « On the mechanism of carbothermal reduction processes of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 17, n° 1-3, p. 235-243, 1999.
- [128] A. Ouensanga, « Thermodynamic study of the  $\text{Ti}-\text{C}-\text{O}$  system in the temperature range 1400–1600 K », *J. Common Met.*, vol. 63, n° 2, p. 225-235, 1979.
- [129] P. Tristant et P. Lefort, « Approche cinétique de la réduction carbothermique du dioxyde de titane », *J. Alloys Compd.*, vol. 196, n° 1-2, p. 137-144, 1993.
- [130] A. Maitre, D. Tetard, et P. Lefort, « Role of some technological parameters during carburizing titanium dioxide », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 1, p. 15-22, 2000.
- [131] X. Ning, J. Xiao, S. Jiao, et H. Zhu, « Anodic Dissolution of Titanium Oxycarbide  $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$  with Different O/C Ratio », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 2, p. E22-E28, 2019, doi: 10.1149/2.0141902jes.
- [132] J. David, « Étude des mécanismes de réduction carbothermique d'oxydes métalliques du groupe IV par MET: Apport de précurseurs de type polymères de coordination », PhD Thesis, Limoges, 2013.
- [133] I. R. Gibson, G. P. Dransfield, et J. T. S. Irvine, « Sinterability of commercial 8 mol% yttria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity », *J. Mater. Sci.*, vol. 33, n° 17, p. 4297-4305, 1998.
- [134] U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir, A. Tacca, F. Maglia, et G. Spinolo, « Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies », *J. Mater. Res.*, vol. 19, n° 11, p. 3255-3262, 2004.

- [135] K. Vanmeensel, A. Laptev, O. Van der Biest, et J. Vleugels, « Field assisted sintering of electro-conductive ZrO<sub>2</sub>-based composites », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 2-3, p. 979-985, 2007.
- [136] J. Diatta, G. Antou, N. Pradeilles, et A. Maître, « Numerical modeling of spark plasma sintering—Discussion on densification mechanism identification and generated porosity gradients », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, n° 15, p. 4849-4860, déc. 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.052.
- [137] B. N. Popov, M. C. Kimble, R. E. White, et H. Wendt, « Electrochemical behaviour of titanium(II) and titanium(III) compounds in molten lithium chloride/ potassium chloride eutectic melts », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, n° 4, p. 351-357, avr. 1991, doi: 10.1007/BF01020221.
- [138] H. Sekimoto, Y. Nose, T. Uda, et H. Sugimura, « Quantitative Analysis of Titanium Ions in the Equilibrium with Metallic Titanium in NaCl-KCl Equimolar Molten Salt », *Mater. Trans.*, vol. 51, n° 11, p. 2121-2124, 2010, doi: 10.2320/matertrans.M2010238.
- [139] J. Song, Y. Che, Y. Shu, et J. He, « Effect of Electrolytic Compositions in Kinetics Mechanism of High-Purity Titanium Electrochemical Extraction Process », in *Recent Advancements in the Metallurgical Engineering and Electrodeposition*, U. Basheer Al-Naib, D. Vikraman, et K. Karuppasamy, Éd. IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.89528.
- [140] J. Wu, J. Song, H. Zhu, Y. Shu, et J. He, « Equilibrium between Metallic Titanium and Titanium Ions in MgCl<sub>2</sub>-LiCl Molten Salt », *Mater. Trans.*, vol. 60, n° 3, p. 374-378, mars 2019, doi: 10.2320/matertrans.MA201801.
- [141] J. Song, X. Huang, J. Wu, et X. Zhang, « Electrochemical behaviors of Ti(III) in molten NaCl-KCl under various contents of fluoride », *Electrochimica Acta*, vol. 256, p. 252-258, déc. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.10.058.
- [142] G. M. Haarberg, W. Rolland, Å. Sterten, et J. Thonstad, « Electrodeposition of titanium from chloride melts », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 23, n° 3, p. 217-224, mars 1993, doi: 10.1007/BF00241912.
- [143] J. Song, J. Xiao, et H. Zhu, « Electrochemical Behavior of Titanium Ions in Various Molten Alkali Chlorides », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 12, p. E321-E325, 2017, doi: 10.1149/2.0781712jes.
- [144] F. Lantelme et A. Salmi, « Electrochemistry of Titanium in NaCl - KCl Mixtures and Influence of Dissolved Fluoride Ions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n° 10, p. 3451, oct. 1995, doi: 10.1149/1.2050003.
- [145] Y. Norikawa, K. Yasuda, et T. Nohira, « Electrochemical Behavior of Ti(III) Ions in a KF-KCl Eutectic Melt », *Electrochemistry*, vol. 86, n° 2, p. 99-103, 2018, doi: 10.5796/electrochemistry.17-00082.
- [146] Y. Norikawa, K. Yasuda, et T. Nohira, « Electrochemical Behavior of Ti(III) Ions in Molten LiF-LiCl: Comparison with the Behavior in Molten KF-KCl », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, n° 8, p. 082502, janv. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab8806.
- [147] L. Diaz, « Développement d'un procédé d'électrolyse des terres rares (néodyme et dysprosium) en milieux sels fondus », Thèse de doctorat, Toulouse 3, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2018TOU30375>
- [148] C. Hamel, P. Chamelot, et P. Taxil, « Neodymium(III) cathodic processes in molten fluorides », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 25, p. 4467-4476, oct. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.05.003.
- [149] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A. M. Martínez, et P. Díaz Arocas, « Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450°C and in the



- equimolar CaCl<sub>2</sub>-NaCl melt at 550°C », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 545, p. 141-157, mars 2003, doi: 10.1016/S0022-0728(03)00092-5.
- [150] T. Berzins et P. Delahay, « Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, n° 3, p. 555-559, févr. 1953, doi: 10.1021/ja01099a013.
- [151] A. J. Bard, L. R. Faulkner, et H. S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Third edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2022.
- [152] M. H. Kang, J. Song, H. Zhu, et S. Jiao, « Electrochemical Behavior of Titanium(II) Ion in a Purified Calcium Chloride Melt », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 46, n° 1, p. 162-168, févr. 2015, doi: 10.1007/s11663-014-0191-z.
- [153] S. Mori, T. Kuroda, et K. Kawamura, « Cathode Reaction of Titanium Chloride in Molten LiCl-KCl Eutectic Mixture », *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, vol. 42, n° 4, p. 175-178, avr. 1974, doi: 10.5796/kogyobutsurikagaku.42.175.
- [154] X. Ning, H. Åsheim, H. Ren, S. Jiao, et H. Zhu, « Preparation of Titanium Deposit in Chloride Melts », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 42, n° 6, p. 1181-1187, déc. 2011, doi: 10.1007/s11663-011-9559-5.
- [155] L. DIAZ, J. SERP, G. SERVE, P. Chamelot, M. GIBILARO, et L. Massot, « Utilisation de la chronopotentiométrie inverse pour la production d'éléments chimiques à l'état métallique ou d'alliages de ceux-ci par réduction électrolytique en milieux de sels fondus », EP3431632A1, 23 janvier 2019 [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/EP3431632A1/fr>
- [156] F. R. Clayton, G. Mamantov, et D. L. Manning, « Electrochemical Studies of Titanium in Molten Fluorides », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, n° 9, p. 1193, 1973, doi: 10.1149/1.2403659.
- [157] M. H. Kang, J. Song, H. Zhu, et S. Jiao, « Electrochemical Behavior of Titanium(II) Ion in a Purified Calcium Chloride Melt », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 46, n° 1, p. 162-168, févr. 2015, doi: 10.1007/s11663-014-0191-z.
- [158] Q. Weng, R. Li, T. Yuan, J. Li, et Y. He, « Valence states, impurities and electrocrystallization behaviors during molten salt electrorefining for preparation of high-purity titanium powder from sponge titanium », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 24, n° 2, p. 553-560, févr. 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63095-8.
- [159] Q. Wang, J. Song, Ji. Wu, S. Jiao, J. Hou, et H. Zhu, « A new consumable anode material of titanium oxycarbonitride for the USTB titanium process », *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP*, vol. 16, mars 2014, doi: 10.1039/c4cp00185k.
- [160] D. Jewell, S. Jiao, M. Kurtanek, et D. J. Fray, « TITANIUM METAL PRODUCTION VIA OXYCARBIDE ELECTROREFINING », p. 42.
- [161] O. S. Kjos, G. M. Haarberg, et A. M. Martinez, « Electrochemical Production of Titanium from Oxycarbide Anodes », *Key Eng. Mater.*, vol. 436, p. 93-101, mai 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.436.93.
- [162] C. B. Stubblefield et R. O. Bach, « Solubility of lithium fluoride in water », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 17, n° 4, p. 491-492, oct. 1972, doi: 10.1021/je60055a017.
- [163] K. Dring, « Challenges and Opportunities in Titanium Metal Production », p. 14.
- [164] D. Wei, M. Okido, et T. Oki, « Characteristics of titanium deposits by electrolysis in molten chloride-fluoride mixture », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 24, n° 9, p. 923-929, sept. 1994, doi: 10.1007/BF00348783.
- [165] L. L. Zhang, L. Zhang, J. Long, J. Ning, J.-X. Zhang, et S.-J. Na, « Effects of titanium on grain boundary strength in molybdenum laser weld bead and formation and

- strengthening mechanisms of brazing layer », *Mater. Des.*, vol. 169, p. 1-11, mars 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107681.
- [166] X. Ning, H. Liu, et H. Zhu, « Anodic Dissolution Behavior of  $TiC_xO_y$  in NaCl-KCl Melt », *Electrochemistry*, vol. 78, n° 6, p. 513-516, 2010, doi: 10.5796/electrochemistry.78.513.
- [167] T. Mu, F. Zhu, et B. Deng, « Dissolution Characteristic of Titanium Oxycarbide Electrolysis », *Mater. Trans.*, vol. 58, n° 4, p. 535-538, 2017, doi: 10.2320/matertrans.MK201616.
- [168] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A. M. Martínez, et P. Díaz Arocas, « Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl–KCl mixture at 450°C and in the equimolar CaCl<sub>2</sub>–NaCl melt at 550°C », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 545, p. 141-157, mars 2003, doi: 10.1016/S0022-0728(03)00092-5.
- [169] Eberhart Jean-Pierre, *Analyse structurale et chimique des matériaux / Jean-Pierre Eberhart,...*, [Nouvelle édition]. Paris: Dunod, 1997.
- [170] L. Viers, « Approche des mécanismes de frittage non conventionnel et des propriétés spectroscopiques de céramiques transparentes dopées holmium pour des lasers émettant dans le moyen infrarouge », Thèse de doctorat, Limoges, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2021LIMO0012>

## Annexe

---

### Techniques de caractérisation physico-chimique

- Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX (ou XRD pour X-Ray Diffraction en anglais) est une technique d'analyse physico-chimique des matériaux cristallisés. Le principe de la méthode est de diffracter les rayons X sur l'échantillon à analyser. Il est ainsi possible d'identifier les phases présentes à partir du digramme de diffraction obtenu. La loi de Bragg suivante permet de déterminer les pics de diffraction, selon l'équation :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{II.1})$$

avec,  $n$  : l'ordre de réflexion (nombre entier),  $\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X (Å),  $d$  : la distance inter-réticulaire: distance entre deux plans cristallographiques (cm) et  $\theta$  : la demi angle de déviation: moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur (°).

Les analyses par diffraction des rayons X de matériaux pulvérulents et massifs ont été réalisées avec le diffractomètre D8 Advance Bruker en configuration  $\theta - 2\theta$  de type Bragg-Brentano. Cet appareil est équipé d'un monochromateur avant en germanium et une anticathode en cuivre. Le diffractomètre est équipé d'une source fixe de rayonnement X utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre dont les longueurs d'onde valent  $\lambda_{\text{Cu}K\alpha 1}=1.540598 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{\text{Cu}K\alpha 2}=1.54439 \text{ \AA}$ . Un détecteur en ligne de type Lynxeye permet de collecter les informations de diffraction. Les clichés de diffraction ont été réalisés entre les angles  $2\theta$  allant de  $20^\circ$  à  $90^\circ$  par pas de  $0,015^\circ$  et selon un temps de comptage de 0,5s par pas. Les clichés ont été interprétés à l'aide de la base de données PDF 4+ édition 2020. Cet appareillage a été utilisé pour caractériser les matières premières et vérifier les phases cristallines présentes au sein des lots de poudre obtenus par carboréduction. Les diagrammes de diffraction relatifs aux différentes phases présentes ont été indexés avec le logiciel diffrac EVA.

- Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de caractérisation morphologique et structurale des surfaces. Elle consiste à analyser tout type de matériaux à l'aide de l'interaction d'un faisceau électronique très fin et énergétique de l'ordre de 30 à 40 keV délivré par un canon à électron [169]. Ce faisceau balaie, point par point, la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules (e.g. électrons et photons).

Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés pour observer et caractériser la morphologie des poudres et des massifs : un MEB IT 300 (JEOL) et un MEB de type LEO 1530VP comprenant une colonne dont le canon est composé d'une pointe à effet de champs

(FEG) de la marque GEMINI. Les deux appareillages sont équipés d'un logiciel de traitement d'image.

- Granulométrie laser

La méthode permet de mesurer la taille des particules ou plus précisément leur rayon. Le principe du granulomètre laser est basé sur l'interaction d'un faisceau de lumière monochromatique, constitué par un laser avec des particules solides en suspension dans un liquide dispersant. L'analyse de la distribution granulométrique des grains a été réalisée par un granulomètre laser PARTICA LA950, Horiba, Kyoto, Japon. Le dispositif utilise deux sources de lumières afin de mesurer la taille des particules. La première, dite « rouge » est composée d'une diode laser de 5mW émettant à 650nm. La seconde, dite « bleue » émet via une LED à 405nm pour une puissance de 3mW. La méthode de mesure repose sur la diffusion élastique d'une onde par la particule à analyser. Cette interférence est décrite par la théorie de Mie et permet par la connaissance de l'indice de réfraction complexe du matériau de déterminer le diamètre de la particule analysée.

L'analyse des angles de diffraction permet de calculer au moyen d'un algorithme approprié les populations des différentes classes granulométriques. La cellule de mesure est placée sous agitation soumise à des cycles d'ultrasons afin d'éviter les problèmes d'agglomération. Il est possible d'obtenir la distribution granulométrique soit en volume (distribution en taille des agglomérats et agrégats), soit en nombre (distribution en taille des particules élémentaires) pour des diamètres de grains allant de 0,1 à plusieurs centaines de micromètres.

- Mesure de densité par poussée d'Archimède

La méthode de la poussée d'Archimède ou poussée hydrostatique permet de déterminer les caractéristiques d'un massif par une simple pesée. Trois pesées sont réalisées successivement : i) la masse sèche de l'échantillon après étuvage ( $m_1$ ) ; ii) la masse de l'échantillon immergé dans un liquide de masse volumique connue, dans notre cas de l'éthanol absolu (96 %,  $\rho_{eth} = 0,81 \text{ g.cm}^{-3}$ ) ( $m_2$ ) ; iii) la masse de l'échantillon imprégné de liquide  $m_3$ . Ces mesures permettent de déterminer successivement la masse volumique apparente  $\rho_{app}$  (matière + porosité totale (équation II.2)), la masse volumique solide apparente  $\rho_{sol}$  (matière uniquement ((équation II.3)), le taux de porosité ouverte  $\Pi_o$  (mesurée directement à partir des masses (équation II.4)) et le taux de porosité fermée  $\Pi_f$  (mesurée indirectement à partir de la porosité ouverte (équation II.5)) [170]. Les formules utilisées sont les suivantes :

- masse volumique apparente:

$$\rho_{app} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_{eth,T} \quad (II.2)$$

- masse solide apparente:

$$\rho_{sol} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times \rho_{eth,T} \quad (II.3)$$

- pourcentage de porosité ouverte:

$$\Pi_o = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (II.4)$$

- pourcentage de porosité fermée:

$$\Pi_f = 100 - \rho_{app} - \Pi_o \quad (II.5)$$

La densité relative est obtenue en calculant la masse volumique apparente sur la masse volumique théorique obtenue par DRX en utilisant la formule ci-dessous :

$$\rho = \frac{\rho_{app}}{\rho_{th}} \quad (II.6)$$



## Etude de l'électro-raffinage de l'oxycarbure de titane dans un milieu sel fondu

---

Ce travail a pour objectif d'étudier un procédé électrolytique d'élaboration du titane métallique par électro-raffinage dans un sel fondu d'une anode en oxycarbure de titane. Ce travail comporte deux parties : la synthèse du matériau  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  et la mise au point d'un procédé électrolytique. Le matériau d'anode (oxycarbure de titane) a été synthétisé par réduction carbothermique de  $TiO_2$  à différentes températures. Les conditions optimales pour atteindre une composition pure et monophasée de  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  sont : carboréduction de  $TiO_2$  à 1500 °C pendant 4 h suivie d'un traitement de recuit identique au premier.

L'élaboration du titane en milieu sel fondu est délicate en raison de l'existence de multiples degrés d'oxydation en solution ( $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$  et  $Ti^0$ ), entraînant la formation de réactions de médiamutation et la chute des rendements faradiques. L'enjeu était donc d'adapter la composition saline pour stabiliser le degré d'oxydation  $Ti^{3+}$ . Des études de chimie analytique ont été réalisées dans deux milieux chloro-fluorés avec différents rapports F/Ti. Il a été démontré que l'utilisation d'un électrolyte avec un rapport F/Ti élevé (dans ce cas, F/Ti = 87 ;  $LiCl-LiF-K_2TiF_6$ ) permet de maximiser la présence de  $Ti^{3+}$  et minimiser l'existence de  $Ti^{2+}$ , et obtenir ainsi de meilleurs rendements faradiques.

L'oxycarbure de titane a un potentiel de dissolution anodique élevé proche du potentiel du couple  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ . Il est donc important d'appliquer une faible densité de courant lors de l'électro-dissolution de  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  pour éviter la formation d'ions  $Ti^{4+}$  et la chute des rendements faradiques. L'utilisation d'une faible densité de courant a également permis de favoriser la production de CO et de limiter celle de  $CO_2$ , lors de l'électro-raffinage de  $TiC_{0,5}O_{0,5}$ , pour éviter la contamination en C et O du titane produit. L'évaluation de la pureté des dépôts de titane a révélé une faible teneur en carbone et une forte teneur en oxygène. Néanmoins, il a été démontré que l'oxygène présent dans les dépôts ne provient pas du matériau d'anode mais plutôt d'une contamination par les oxydes et/ou oxychlorures pouvant exister dans l'électrolyte fondu, ou de l'étape de nettoyage du dépôt à l'eau pouvant provoquer son oxydation.

Mots-clés : Oxycarbure de titane, Frittage SPS, Electro-raffinage, Dépôt de titane métallique

### Study of the electrowinning of titanium oxycarbide in molten salt

---

This work is devoted to the study of electrowinning of a titanium oxycarbide anode in a molten salt. Two parts have been studied: the synthesis of the  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  anode and the development of an electrolytic process. The anode material was synthesized by carbothermal reduction of  $TiO_2$  at different temperatures. The optimal conditions to reach a pure and single-phase composition of  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  are: carboreduction of  $TiO_2$  at 1500 °C for 4 hours followed by an annealing treatment identical to the first one.

The elaboration of titanium in molten salt is delicate because of the existence of multiple oxidation degrees in solution ( $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$  and  $Ti^0$ ), leading to the formation of mediamutation reactions and the fall of faradic yields. The challenge was therefore to adapt the salt composition to stabilize the  $Ti^{3+}$  oxidation state. Analytical chemistry studies were performed in two chloro-fluoride medium with different F/Ti ratios. It was shown that using an electrolyte with a high F/Ti ratio (in this case, F/Ti = 87;  $LiCl-KCl-K_2TiF_6$ ) maximizes the presence of  $Ti^{3+}$  and minimizes the existence of  $Ti^{2+}$ , thus obtaining better faradic yields.

Titanium oxycarbide has a high anodic dissolution potential close to the potential of the  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  couple. Therefore, it is important to apply a low current density during the electrowinning of  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  to avoid C and O contamination of the titanium produced. The evaluation of the purity of titanium revealed a low carbon and high oxygen content. However, it has been shown that the oxygen present in the deposits does not come from the anode material but rather from contamination by oxides and/or oxychlorides that may exist in the molten salt, or from the cleaning step of the deposit with water that may cause its oxidation.

Keywords: Titanium oxycarbide, SPS Sintering, Electrowinning, Metallic titanium deposit

