N° Ordre : 012 - 2011 Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Spécialité : Chimie des Matériaux

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 30 janvier 2012

Par

M. Olivier MAJOULET

TITRE : Elaboration de céramiques poreuses ordonnées à base de carbure de silicium

Directeur de thèse :
Prof. Philippe MIELE
Dr. Samuel BERNARD

JURY:
M. J. PATARIN..... Rapporteur
M. B.-L. SU ..... Rapporteur
M. D. BIANCHI ..... Examinateur
M. S. BERNARD ..... Examinateur
M. P. MIELE ..... Examinateur
M. G. FANTOZZI ..... Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. A. Bonmartin**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur G. Annat
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. Simon
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J-F. Mornex
Secrétaire Général	M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. Etienne
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. Locher
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. Matillon
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. De Marchi
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. Fleury
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. Parrot
Département GEP	Directeur : M. N. Siauve
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. Akkouche
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. Goldman
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid
Département Physique	Directeur : Mme S. Fleck
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme le Professeur I. Daniel
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. Collignon
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. Guiderdoni
Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1	Directeur : M. P. Fournier
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. Pignault
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. Coulet
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J-C. Augros
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. Bernard

Titre de la thèse : Elaboration de céramiques à porosité hiérarchisée par frittage flash

Résumé de la thèse :

Les céramiques de type non-oxyde à base de silicium ont été récemment très largement étudiées en raison de leurs propriétés thermostructurales généralement très supérieures à celles des matériaux conventionnels. En particulier, les carbonitrures de bore et de silicium (SiBCN) proposent une grande fiabilité mécanique et sont stables jusqu'à des températures de l'ordre de 2000 °C en raison de la faible mobilité atomique de leurs structures. Le développement de la voie « polymères précéramiques » s'est avéré primordial pour la réalisation de céramiques techniques aux propriétés contrôlées. Au travers de cette voie, une large gamme de céramiques peut être obtenue à partir de précurseurs moléculaires en contrôlant à la fois la structure de l'unité monomérique et le degré de polymérisation, mais aussi la procédure de thermolyse. La thermolyse directe des polymères est compatible avec plusieurs types de techniques de mise en forme et offre la possibilité de réaliser des structures et des objets de formes complexes. Le nanomoulage à partir d'un moule poreux et le co-assemblage d'un précurseur polymérique et d'un bloc copolymère sont deux voies largement empruntées pour la production de céramiques poreuses ordonnées. Ce manuscrit présente une étude sur le développement de ces deux stratégies tout en l'adaptant à des systèmes céramiques de types SiC, SiBCN et SiAlCN. Le premier chapitre est une introduction aux matériaux poreux et présente le rôle clé de la voie « polymères précéramiques » pour le développement de matériaux non-oxyde structurés. Les différentes stratégies de synthèse sont examinées tandis qu'une description détaillée de la phase SiBCN et son intérêt dans l'élaboration de céramiques à morphologies particulières sont finalement abordés. Le deuxième chapitre propose une étude complète sur l'élaboration de monolithe SiBCN à porosité hiérarchisée par frittage flash de poudres céramiques mésoporeuses. La compréhension de la conversion polymère→céramique et l'optimisation des étapes d'infiltration et d'élimination du template du procédé de nanomoulage sont étudiées. Le troisième chapitre envisage l'utilisation d'un copolymère tribloc commercial comme agent structurant pour la synthèse de matériaux ordonnés de type carbure de silicium. La description complète et la caractérisation des matériaux à chaque étape du processus (élaboration du film, traitement thermique post-évaporation et pyrolyse) de synthèse sont présentées. Le quatrième chapitre montre la polyvalence du procédé de nanomoulage avec, dans un premier temps, le développement de matériaux mésoporeux ordonnés SiAlCN à partir d'un carbone mésoporeux. La stratégie est ensuite étendue avec la nanoréplication de différents types de moules de carbone (micro- et/ou mésoporeux, monolithique).

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de l'Université Claude Bernard de Lyon grâce à un financement régional Macodev. Avant tout, j'aimerais remercier M. Philippe Miele, directeur du LMI pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Mes remerciements vont ensuite à M. Joël Patarin du Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse et M. Bao-Lian Su de l'Université de Namur qui ont accepté d'évaluer ce manuscrit. Je remercie également M. Daniel Bianchi de l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon et M. Gilbert Fantozzi du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon d'avoir accepté de prendre part au jury.

J'aimerais également remercier mes co-encadrants. Tout d'abord M. Samuel Bernard, qui a suivi le travail tout au long de ces trois années. Un grand merci à M. Gilbert Fantozzi pour son implication dans cette thèse et ses conseils avisés. Mes remerciements vont une fois de plus à M. Philippe Miele pour son écoute, sa disponibilité et la façon dont il a sans cesse valorisé mon travail.

These acknowledgments would be incomplete without mentioning Sugahara sensei. The work on the Si/Al/C/N phase would not have been that fruitful without your support and the help of your whole group (and especially Hitomi-sama). Sensei, I will never forget the 'challenge times' and I would like to thank you again for the time and attention you devoted to this collaboration. I promised someone to come back for "sakura"… so we should have an opportunity to see us again soon.

L'aventure nippone n'aurait certainement pas été la même si je n'avais pas rencontré Raphaël : les nuits blanches dans les labos en fin de séjour, la Golden Week dans le Shinkansen, les gâteaux aux haricots rouges… Au fait, personne ne pensait vraiment escaler le Fujisan en short et baskets hors d'âge, si ?

Umit, je ne t'oublie pas ! Tu es à l'origine de cette thèse et de quelques uns des plus beaux moments vécus ici. Une grosse pensée pour Johan, ses nombreux bons mots, cette soirée du titre et l'interminable retour en voiture (CHAMPIONS !). J'aimerais également remercier Guillaume pour sa disponibilité et les soirées à refaire le monde ! Florian, je te dois aussi beaucoup… Reste au top !

Je remercie également les chercheurs avec qui j'ai pu échanger au quotidien : Arnaud, Bérangère et surtout Vincent pour sa confiance, les dernières discussions scientifiques mais aussi (et surtout) les pyrolyses du vendredi soir 19 h.

Diverses collaborations ont été nécessaires pour mener à bien cette thèse. Je pense notamment à toutes les personnes qui m'ont aidé pour les différentes analyses et caractérisations que j'ai effectuées pendant mes travaux. Tout d'abord Manfred le Berliner pour la qualité de ton travail et toutes ces heures passées à chercher de l'ordre… puis à Rodica et François pour leur gentillesse et les nombreuses analyses thermiques et de surface réalisées.
Un grand merci aux membres du MATEIS : Armel, jamais avare d'un petit mot d'humour, avec qui l'auto-assemblage a décollé, Jean-Marc, pour toutes ses discussions pertinentes et sa disponibilité, et Annie qui s'est démenée et a tiré le meilleur de mes échantillons.

Un grand merci à tous les collègues et ami(e)s que j'ai eu le plaisir de rencontrer durant ces trois années à Lyon : Krystelle, Jean, Merve, Julien, Junping, Victor, Sheng, Wenli, Fabien (pour tous les coups de main de dernière minute), Romain le convoyeur du vendredi soir, les LPCMLs Brice, Niko, Christophe, Axelle et son Ted', Fabien, Thomas et tous les autres doctorants ou post-doctorants!

Je remercie ma famille d'avoir toujours cru en moi et tout fait pour me mettre dans les meilleures conditions. Ce qui se passe aujourd'hui c'est en grande partie grâce à vous.
Enfin, mes derniers remerciements te reviennent de droit Jessica. Merci d'avoir mis de la couleur aux quatre coins de ma vie et aussi pour ta patience (notamment les derniers mois).

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE **13**

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **18**

CHAPITRE II : L'APPROCHE « NANOMOULAGE – FRITTAGE FLASH » POUR L'ELABORATION DE POUDRES MESOPOREUSES ET MONOLITHES A POROSITE HIERARCHISEE **64**

CHAPITRE III : SYNTHESE DIRECTE DE FILMS MICRO-/MESOPOREUX **122**

CHAPITRE IV : AUTRES COMPOSITIONS ET ARCHITECTURES POREUSES **160**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES **208**

BIBLIOGRAPHIE **214**

ANNEXES **229**

Introduction Générale

L'histoire des matériaux poreux a commencé au XVIIIème siècle avec la découverte des propriétés d'une zéolithe naturelle, la stilbite. Cette famille de matériaux est depuis au centre des attentions et suscite actuellement un vif engouement en raison de ses applications très variées dans des domaines aussi divers que la séparation, le transport de gaz, la catalyse supportée et plus généralement la chimie en milieu confiné ou encore la conception de nanomatériaux.

Cette attention particulière a permis le large développement de matériaux synthétiques dont la taille et la forme des pores ont pu être précisément définis et contrôlés à tel point que les matériaux poreux se présentent aujourd'hui comme des candidats naturels face aux nombreux challenges environnementaux et énergétiques.

Face à une demande croissante de l'industrie pour des matériaux présentant de nouvelles nanostructures et des formes spécifiques, une méthode alternative a émergé dans les années 1960: la voie « polymère précéramique ». Cette voie, qui permet de déterminer les structures atomiques des céramiques en fonction de la composition moléculaire des polymères précéramiques, a connu un essor considérable à partir des années 1990 avec la synthèse de systèmes céramiques complexes tels que Si-C, Si-(E)-C, Si-C-N et Si-(E)-C-N (E = B, Al, Ti etc.). Parmi ces systèmes, les céramiques de type SiBCN se classent aujourd'hui parmi les matériaux ayant la plus grande stabilité thermique et résistance à l'oxydation à hautes températures. Par ailleurs, elles offrent un compromis entre résistance à la déformation et tenue aux chocs thermiques.

Le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) et désormais l'Institut Européen des Membranes (IEM) mettent à profit depuis une dizaine d'années leurs connaissances sur les précurseurs moléculaires et polymères précéramiques pour élaborer des céramiques à base de silicium sous forme de fibres, composites et revêtements à faible surface spécifique.

Dans cet esprit, cette thèse propose l'élaboration, par une approche moléculaire, de matériaux céramiques à base de SiC (et plus particulièrement SiBCN) alliant une haute porosité ordonnée à d'excellentes propriétés thermo-structurales. Pour ce faire, deux stratégies principales seront suivies : le nanomoulage et l'auto-assemblage. Dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon (Pr. Gilbert Fantozzi), la méthode chimique mise en œuvre sera couplée à la technique de mise en forme par frittage flash (ou Spark Plasma Sintering) afin d'élaborer des matériaux monolithiques à porosité hiérarchisée.

Le premier chapitre se déclinera sous la forme d'une introduction aux matériaux poreux et associera le développement de la voie polymères précéramiques à celui des matériaux non-oxyde

structurés. Une description détaillée de la phase SiBCN et son intérêt dans l'élaboration de céramiques à morphologies particulières seront finalement abordés.

Le second chapitre proposera une étude complète sur le développement de monolithes SiBCN à porosité hiérarchisée par frittage flash. Une attention toute particulière sera apportée à l'élaboration des poudres céramiques mésoporeuses par nanomoulage, depuis la synthèse des précurseurs polymériques jusqu'à l'optimisation du procédé de réplication, en passant par l'analyse complète de la conversion polymère→céramique.

Le troisième chapitre envisagera l'utilisation des propriétés d'auto-assemblage d'un copolymère tribloc commercial pour la synthèse de matériaux ordonnés de type carbure de silicium. La définition précise des conditions de préparation et plus particulièrement l'élimination de l'agent structurant sera un point clé pour l'obtention de matériaux SiC structurés.

Le quatrième chapitre tentera de prouver la polyvalence du procédé de nanomoulage avec, dans un premier temps, le développement de matériaux mésoporeux ordonnés SiAlCN à partir d'un carbone mésoporeux. La stratégie sera ensuite étendue et différents types de moules de carbone (micro- et/ou mésoporeux, monolithique) seront utilisés pour la synthèse de répliques céramiques SiBCN.

Chapitre I

Etude bibliographique

Index

INTRODUCTION GENERALE **13**

CHAPITRE I **18**

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **18**

I.1. LES SOLIDES POREUX *22*
I.1.1. Définition IUPAC ***22***

I.2. LA VOIE « POLYMÈRES PRÉCÉRAMIQUES » *26*
I.3. LES POREUX PAR LA VOIE « POLYMÈRES PRÉCÉRAMIQUES » DU MICRO- AU MACROPOREUX *29*
I.3.1. L'approche agent moussant (mousses microcellulaires) ***30***

I.3.1.1. Infiltration / Revêtement d'une préforme poreuse 31

I.3.1.2. Agents moussants 32

I.3.1.2.1. Agents moussants extrinsèques 32
I.3.1.2.2. Agents moussants intrinsèques 34
I.3.1.3. Charges sacrificielles 34

I.3.2. L'approche nanomoulage (mésoporeux) ***36***

I.3.2.1. Systèmes SiC, SiCN et SiOC 38

I.3.2.1.1. Carbure de silicium SiC 38
I.3.2.1.2. Carbonitrure de silicium SiCN 39
I.3.2.1.3. Oxycarbure de silicium SiOC 40
I.3.2.1.4. Nitrure de silicium Si_3N_4 41
I.3.2.1.5. Nitrure de bore BN 41
I.3.2.1.6. Nitrure de carbone 42
I.3.2.1.7. Nitrure de phosphore 42
I.3.3. La synthèse directe (micro-/mésoporeux) ***43***

I.3.3.1. Bloc copolymère - Généralités 43

I.3.3.2. Comportement de phase 43

I.3.3.3. Morphologies des domaines 45

I.3.3.4. Matériaux poreux 46

I.3.3.4.1. La voie co-assemblage 47
I.3.3.4.2. La voie auto-assemblage 48
I.4. LA PHASE SIBCN *51*
I.4.1. L'approche « polymères précéramiques » ***53***

I.4.2. Les morphologies élaborées ***55***

I.4.2.1. Les fibres 55

I.4.2.2. Les pièces denses 59

I.4.2.3. Les poreux 60

I.1. Les solides poreux

Depuis la découverte de la porosité de la stilbite au XVIIIème siècle par Cronstedt, les matériaux poreux n'ont cessé d'attirer l'attention des scientifiques en raison de leurs multiples applications potentielles. Ainsi, ils trouvent leurs places aussi bien dans la vie quotidienne avec la filtration des eaux de boisson que dans le domaine industriel avec l'élimination de poussières par des filtres granulaires dans des procédés industriels nécessitant une haute pureté de gaz. D'une manière générale, ils suscitent un grand intérêt dans les domaines de la catalyse hétérogène et de la séparation chimique, et se présentent comme des candidats viables à la résolution de nombreux problèmes environnementaux et énergétiques[1].

Récemment, Gérard Ferey, chimiste français distingué de la médaille d'or du CNRS pour ses travaux sur les solides hybrides poreux, a tenté d'établir un cahier des charges de ce qu'un bon solide poreux devrait être. Un solide poreux doit, idéalement, présenter une importante stabilité thermique, de grands pores de dimensions modulables, une grande surface spécifique pour favoriser la catalyse, le stockage et la séparation et une absence de toxicité[2]. S'il paraît difficilement concevable de conférer autant de caractéristiques à un seul matériau, les chimistes se sont employés à répondre à chaque problématique en créant des matériaux synthétiques dont la taille et la forme des pores peuvent être précisément définis et contrôlés, transformant ces matériaux poreux en une famille économiquement stratégique. En effet, les matériaux poreux représentent actuellement, directement ou par les activités indirectes qu'ils génèrent, environ 20% du PNB des pays industrialisés[3].

I.1.1. Définition IUPAC

En accord avec l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), les matériaux poreux peuvent être divisés en trois classes suivant la taille de leurs pores (Figure I-1)[4].

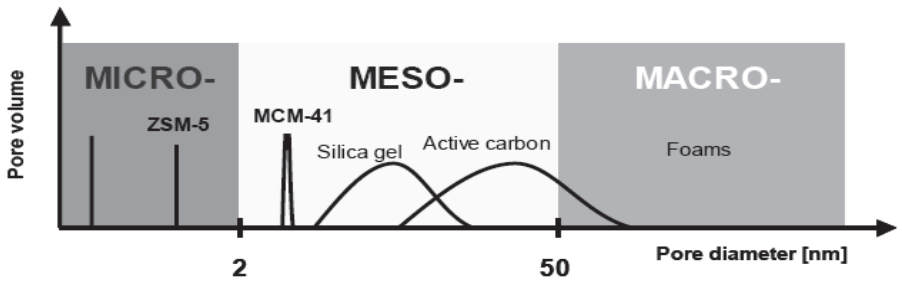


Figure I-1. Classification IUPAC des matériaux poreux en fonction de leur diamètre de pore.

Les matériaux possédant un diamètre de pore inférieur à 2 nm sont appelés microporeux. Les zéolithes cristallines, notamment les faujasites X et Y[5,6], sont les représentants les plus typiques de cette classe de composés. Les zéolithes sont généralement synthétisées par procédé sol-gel, où de petites molécules (sels d'ammoniums quaternaires) servent d'empreinte. En raison de leurs réseaux cristallins, les zéolithes présentent une distribution de taille de pore extrêmement étroite ce qui fait d'elles d'excellentes candidates en adsorption, tamis moléculaire et catalyse[7-10]. Néanmoins, et malgré un vaste champ d'applications, leur faible taille de pore (de l'ordre de 3-12 Å) constitue un sévère handicap dans les procédés mettant en jeu de grandes molécules tels le craquage d'huiles lourdes.
Il existe également des matériaux microporeux amorphes, comme les charbons actifs[11], ou les matériaux préparés par empreinte de petites molécules[12]. Ces matériaux sont également utilisés comme supports de catalyseurs et dans des procédés de séparation[13,14].

Les composés présentant une taille de pore comprise entre 2 et 50 nm appartiennent à la catégorie des mésoporeux. Ils peuvent être synthétisés sous forme d'aérogel, de xérogel ou de charbons actifs et possèdent de larges distributions de taille de pore ainsi que des surfaces spécifiques moyennes[15,16].
Les premiers matériaux mésoporeux ordonnés synthétiques sont apparus en 1992 sous la forme de silices (les M41S) présentant une distribution de taille de pore étroite[17,18]. Le terme « ordonné » fait ici référence à la régularité de la structure tridimensionnelle poreuse - les matériaux étant amorphes. A la différence des zéolithes où de petites molécules servent d'empreintes, des agrégats moléculaires auto-assemblés ou des assemblages supramoléculaires sont ici utilisés comme agents structurants. Deux mécanismes de formation ont été proposés (Figure I-2)[19,20].

- On parle d'auto-assemblage (« True Liquid Crystal Templating » ou TLCT en anglais) quand la concentration du surfactant est suffisante pour former une phase cristalline liquide lyotropique en absence de silicate.
- On s'orientera vers un mécanisme coopératif quand la phase cristalline liquide lyotropique est formée par co-assemblage de la source de silice et des molécules de surfactant (même à faible concentration de ce dernier)[21].

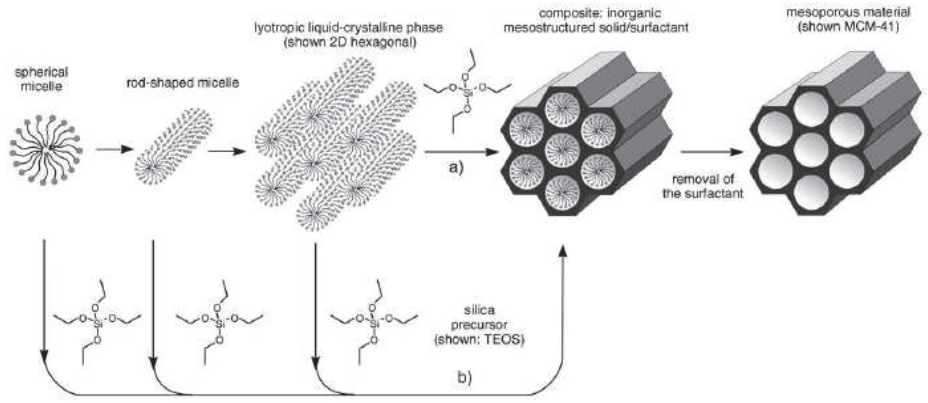


Figure I-2. Formation des matériaux mésoporeux par a) « TLCT » et b) auto-organisation coopérative[19].

La Figure I-3 montre les mésostructures des trois représentants les mieux établis de la famille des M41S, incluant a) la silice hexagonale 2-D MCM-41 (groupe de symétrie : *p6mm*), b) la silice cubique MCM-48 (groupe de symétrie : *la3d*) et c) la silice MCM-50 non poreuse de structure lamellaire (groupe de symétrie : *p2*).

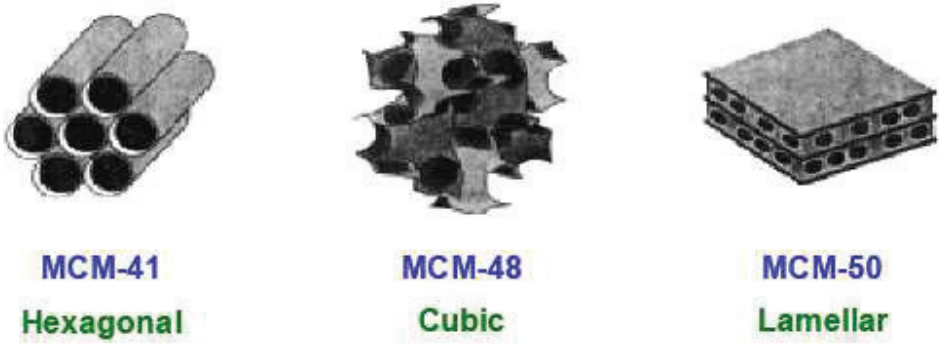


Figure I-3. Silices mésoporeuses ordonnées avec différents ordres de symétries de pores[17,18].

En 1998 Zhao et *al.* ont décrit la synthèse d'une silice mésoporeuse de symétrie hexagonale (appelée SBA-15) possédant de larges pores de l'ordre de 4 à 30 nm de diamètre[22,23]. L'agent structurant utilisé dans cette synthèse est un bloc copolymère non ionique de la forme $EO_{70}PO_{20}EO_{70}$ (Pluronic P123) composé de blocs d'oxydes d'éthylène (EO) et de propylène (PO). Les micelles générées par ce surfactant sont plus importantes (4-30 nm de diamètre) que celles créées par les sels d'ammoniums quaternaires (1.5-4 nm).

Quelques années plus tard, une silice cubique de symétrie *la3d* (KIT-6) a été synthétisée à partir d'un mélange n-butanol/P123[24,25]. En dépit des similitudes avec les composés de la famille M41S, les matériaux de type SBA-n et KIT-n se différencient par la structure de leurs parois poreuses. Galarneau et *al.* ont mis en lumière la présence d'une quantité significative de

microporosité dans ces matériaux[26]. Cette microporosité, responsable de la connexion entre les mésopores, est due au comportement spécifique des surfactants.

Au bout de l'échelle définie par l'IUPAC (Figure I-1) se trouvent les matériaux macroporeux, c'est-à-dire ceux dont le diamètre de pore est supérieur à 50 nm. Ces matériaux se présentent généralement sous la forme de mousses. De telles structures peuvent être générées *via* l'utilisation d'agents de remplissage sacrificiels ou par génération gazeuse *in situ* (une large description des méthodes de synthèse de matériaux macroporeux sera donnée dans la partie #I.3.1. « L'approche agent moussant ») ou plus simplement par imprégnation de mousses polymériques. Les macropores sont notamment requis dans le domaine biomédical pour la fabrication de prothèses médicales[27].

L'association de pores de différentes dimensions (micro-, méso- et macro-) conduit au développement de matériaux à porosité hiérarchisée. Plusieurs groupes ont ainsi proposé des stratégies pour générer une micro-/mésoporosité dans des mousses possédant déjà une macroporosité interconnectée parmi lesquelles le dépôt d'un revêtement mésoporeux[28], zéolithique[29] ou encore l'utilisation de charges[30]. A l'inverse, le frittage contrôlé de poudres micro- et/ou mésoporeuses conduit également à des édifices à porosité hiérarchisée.

I.2. La voie « polymères précéramiques »

Traditionnellement, les céramiques à haute valeur ajoutée sont produites sous forme de pièces par métallurgie des poudres. Afin d'optimiser la densification du matériau, des additifs de frittage de type oxyde sont généralement ajoutés pour faciliter la création de joints de grains[31-35]. Malheureusement, ces additifs peuvent détériorer les propriétés aussi bien mécaniques que thermiques et ainsi limiter les applications de ces matériaux céramiques[36].

En réponse à ce problème, et face à une demande croissante de l'industrie pour des matériaux présentant de nouvelles nanostructures et des formes spécifiques, une route alternative : la voie polymère précéramique (de l'anglais Polymer Derived Ceramics - abrévié PDCs par la suite) a émergé dans les années 1960 sous l'impulsion de Ainger[37] et Chantrell[38]. Dans leurs travaux préliminaires, ces auteurs décrivent la synthèse de précurseurs moléculaires et de polymères précéramiques conduisant par traitement thermique à de résidus s'apparentant à de la céramique. C'est dans les années 1970 que le potentiel de cette voie a été exploité ; d'abord par Veerbeck[39] qui a préparé des fibres céramiques Si_3N_4/SiC de faible diamètre par conversion de polysilazanes, polysiloxanes et polycarbosilanes, puis, par Yajima pour la synthèse de fibres SiC par thermolyse de polycarbosilanes[40,41].

Les propriétés des matériaux céramiques étant directement reliées à leurs structures, l'idée générale de la voie PDCs est de déterminer les structures atomiques des matériaux finaux en fonction de la composition moléculaire des polymères précéramiques. Ces derniers sont des composés organométalliques/inorganiques contenant aussi bien la structure de base de la céramique désirée qu'un environnement périphérique organique offrant différentes fonctionnalités (Figure I-4).

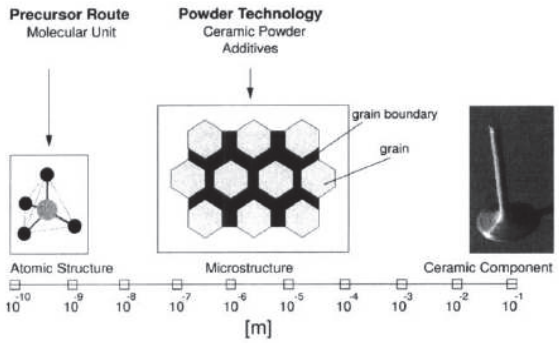


Figure I-4. Architecture de matériaux céramiques par métallurgie des poudres et par la route précurseur.

Finalement, la voie PDCs s'articule autour de quatre étapes principales:

- Synthèse d'un polymère précéramique à partir d'un précurseur moléculaire. Le précurseur précéramique doit être composé des éléments de la céramique dans un environnement chimique voulu, préférentiellement dans la même stoechiométrie pour i) éviter la ségrégation des éléments pendant la conversion ii) limiter les réarrangements structuraux et ainsi iii) conserver l'homogénéité structurale dans le matériau final et présenter un degré de réticulation contrôlé pour proposer des propriétés thermique et viscoélastique adaptées à une mise en forme ultérieure.
- Mise en forme du polymère précéramique (en solution ou ramolli/à l'état fondu) ;
- Réticulation du polymère pour le rendre infusible si une réticulation inter/intra-moléculaire n'est pas possible ;
- Conversion polymère→céramique par traitement thermique sous atmosphère contrôlée avec rétention de la forme imposée.

Généralement, le traitement thermique est réalisé entre 1000 et 1300 °C. Si la température est ensuite élevée, les matériaux amorphes sont convertis dans les systèmes cristallins correspondants. Une variété de revues récentes au sujet des PDCs a été publiée[42-46].

Le développement de céramiques et composites céramiques à partir de précurseurs précéramiques qui a suivi cette période exploratoire se justifie en raison d'une variété d'avantages par rapport aux techniques traditionnelles de fabrication de céramiques. En effet, la synthèse et la réticulation de composés précéramiques sont autant de moyens d'adapter certaines propriétés des précurseurs comme leur composition, leur solubilité, leur fusibilité ou leur viscosité. Moduler ces paramètres offre une multitude de possibilités de fabrication et de mise en forme rendant possible l'élaboration de formes complexes (Figure I-5).

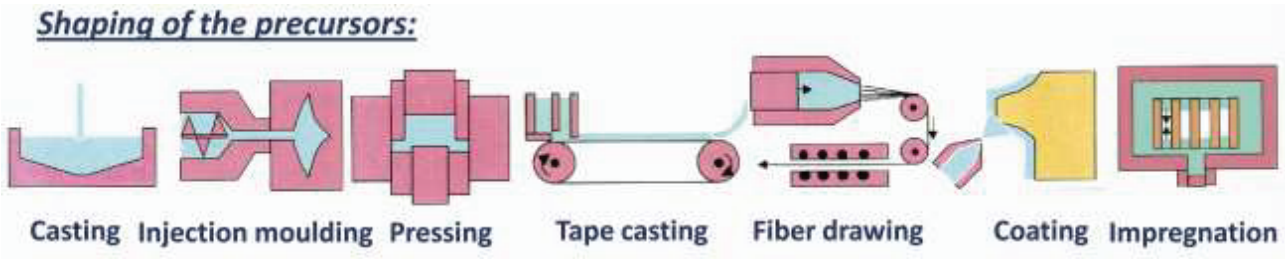


Figure I-5. Préparation de matériaux céramiques par la voie précurseur[47].

Ainsi, les poudres et monolithes[48-52] céramiques peuvent être produits à partir de polymères précéramiques infusibles très réticulés alors que les polymères solubles et fusibles sont utilisés pour la préparation de fibres[53-58] et de revêtements céramiques[59-64] ou pour l'infiltration de matériaux poreux[65-71].

Un deuxième avantage de la voie PDCs est la possibilité de développer des micro/nanostructures *in situ* pendant la conversion polymère→céramique, offrant une possibilité illimitée de créer de nouvelles nanophases.

Lors des premières années, beaucoup d'efforts ont été fournis pour la synthèse de céramiques et composites principalement nitrures, comme AlN[72,73], W_2C, Ti-N-C[74], et TiN[75], mais, depuis les années 1990, la voie PDCs s'est révélée particulièrement intéressante pour la synthèse de systèmes céramiques plus complexes tels que Si-C[76], Si-(E)-C[77], Si-C-N[78] et Si-(E)-C-N (E = B, Al, Ti etc.)[79-81] qui ne peuvent pas être synthétisés *via* d'autres méthodes. Ces céramiques ont montré lors des dernières années des propriétés exceptionnelles en termes de stabilité thermique, chimique et contre l'oxydation[82,83].

En raison de leurs propriétés uniques (notamment résistance chimique, stabilité thermique et basse densité), les céramiques issues de la voie PDCs devraient être toujours plus développées.

I.3. Les poreux par la voie « polymères précéramiques » du micro- au macroporeux

Plusieurs procédés de fabrication peuvent être employés pour ajuster la porosité d'un composé céramique afin de l'adapter à des exigences techniques et des applications spécifiques. En raison de la grande variété des possibilités de mise en forme plastique, la formation intrinsèque de pores pendant la conversion thermique, la possibilité de contrôler différentes propriétés par ajout de charges et la variation des paramètres de procédé, les polymères précéramiques ont prouvé qu'ils étaient de bons candidats pour la fabrication de matériaux céramiques poreux. Une classification des procédés de fabrication utilisables pour générer de la porosité dans des céramiques issues de la voie PDCs est donnée dans la Figure I-6.

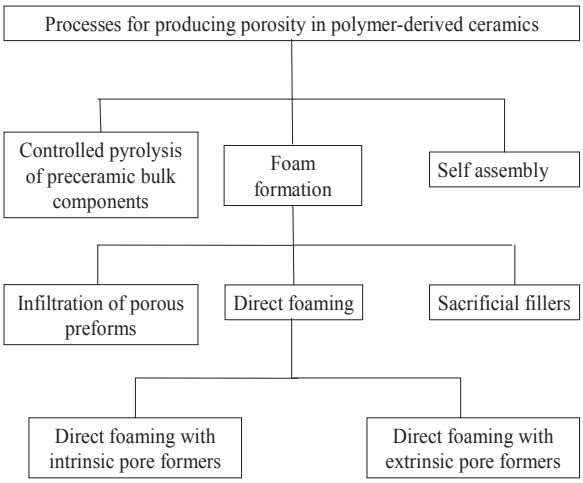


Figure I-6. Classification des procédés de fabrication des céramiques poreuses issues de la voie PDCs[84].

D'une manière générale, la formation de mousses mène à la fabrication de composés céramiques micro- et macrocellulaires, alors que le contrôle de la pyrolyse de polymères précéramiques et l'auto-assemblage produisent plutôt des céramiques micro- et mésoporeuses.

I.3.1. L'approche agent moussant (mousses microcellulaires)

Les céramiques cellulaires occupent une place à part dans le domaine des matériaux à haute porosité (> 60 % en volume). Leurs structures sont caractérisées par la présence d'une « cellule » identifiée comme un espace vide clos possédant des faces (parois cellulaires) et des arrêtes solides (montants) - la taille de cellule allant de quelques nanomètres à plusieurs millimètres.
On distingue généralement les composés macrocellulaires, ayant une taille de cellule allant de 50 µm à quelques millimètres, des composés microcellulaires (taille de cellule inférieure à 50 µm) qui peuvent avoir une densité de cellule supérieure à 10^9 cellules par centimètre cube.

En raison de leurs structures, les céramiques cellulaires affichent une combinaison unique de propriétés telles une faible densité et conductivité thermique, une faible constante diélectrique, une résistance thermique élevée[85,86], une perméabilité importante aux gaz et aux liquides[87], une considérable résistance aux chocs thermiques, une porosité importante, une surface spécifique importante, une importante résistance à l'usure et aux attaques chimiques[88], les rendant indispensables aux applications d'ingénierie[89].

Suivant leurs natures et leurs structures (porosité ouverte/fermée), les céramiques cellulaires sont utilisées pour la filtration de métaux fondus ou de particules de gaz d'échappement ou comme brûleurs[90], supports de catalyse, dispositifs biomédicaux, éléments de four, renforts pour métaux et composites à matrice polymère, bioréacteurs[91-93], composés pour pile à combustible d'oxyde solide, électrodes, échangeurs de chaleur (pour une revue détaillée des applications voir la référence [94]).

Trois différentes voies peuvent être suivies pour produire des mousses céramiques (Figure I-7):

- La réplication d'une préforme poreuse (voie A) ;
- L'utilisation d'agents de remplissage (voie B) ;
- L'utilisation d'agents moussants (voie C).

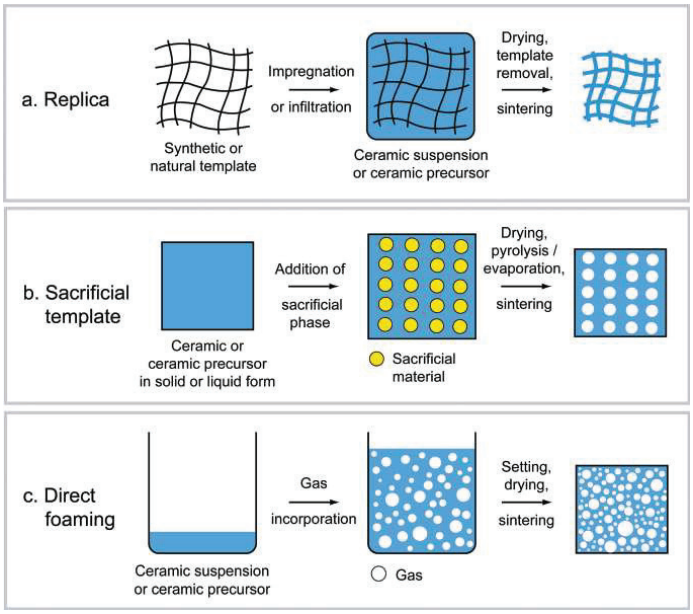


Figure I-7. Schéma des stratégies utilisées pour la production de mousses céramiques[95].

I.3.1.1. Infiltration / Revêtement d'une préforme poreuse

L'infiltration d'une préforme poreuse, généralement une mousse polymérique, suivie de son élimination (calcination, décomposition, réaction ou dissolution), permet la fabrication de céramiques issues de la voie PDCs, avec une taille de pore allant du nanomètre au millimètre (Figure I-8). La majorité des mousses céramiques actuelles sont fabriquées industriellement suivant cette technique de réplication.

Le polyuréthane (PU) est généralement utilisé comme mousse polymérique[96-98]. D'autres polymères comme le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS), la cellulose ou encore le latex ont été testés avec succès. La mousse organique doit posséder des propriétés reproductibles et appropriées, comme la capacité à retrouver sa forme après contrainte, une tolérance limitée à la taille de cellule et la distribution de taille, et une calcination totale et propre.

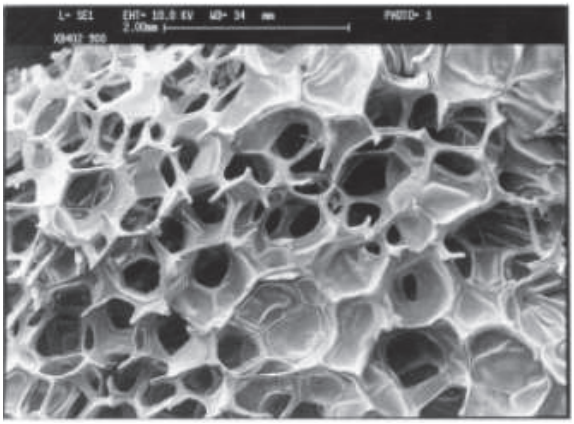


Figure I-8. Cliché de microscopie électronique à balayage d'une mousse céramique SiC obtenue par imprégnation d'une mousse de polyuréthane après pyrolyse à 900 °C[99].

La réalisation d'un revêtement « cru » uniforme de la structure cellulaire polymérique (spécialement si elle contient des angles aigus) est un point critique du procédé. De plus, le traitement thermique doit être réalisé à un rythme relativement lent pendant l'élimination de la préforme afin d'éviter la création de tensions et de défauts macroscopiques dans la structure de la céramique.

I.3.1.2. Agents moussants

Les agents moussants permettent de générer des céramiques macro- et microcellulaires de structures ouvertes ou fermées. Lors d'un tel procédé, des bulles de gaz (agents gonflants) sont générées dans un polymère précéramique fusible ou mis en solution. Une transition liquide-solide ultérieure permet de retenir la porosité produite. Une distinction peut être faite entre agents gonflants intrinsèques et extrinsèques suivant l'origine des bulles de gaz. On parle d'agents gonflants intrinsèques lorsqu'une réaction chimique ou une séparation de phases a lieu entre les composants dans le système, alors que les agents gonflants extrinsèques rassemblent les solvants à bas points d'ébullition et les composés ajoutés qui se décomposent en formant des gaz.

I.3.1.2.1. Agents moussants extrinsèques

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la synthèse d'oxycarbures de silicium (SiOC) en utilisant des précurseurs polyuréthane (diisocyanate et polyol) comme agents moussants (Figure I-9). La composition des précurseurs et le type de surfactants déterminent la nature de la porosité (ouverte ou fermée) des céramiques macrocellulaires finales[67,100-105]. En outre, ce procédé permet la mise en forme de composés de grandes dimensions tout en adaptant sa porosité. Néanmoins, un certain

nombre d'études constatent que la présence d'un excès de carbone résiduel (provenant d'une mauvaise décomposition du précurseur polyuréthane) peut limiter les performances à hautes températures de ces céramiques poreuses[102,105,106].

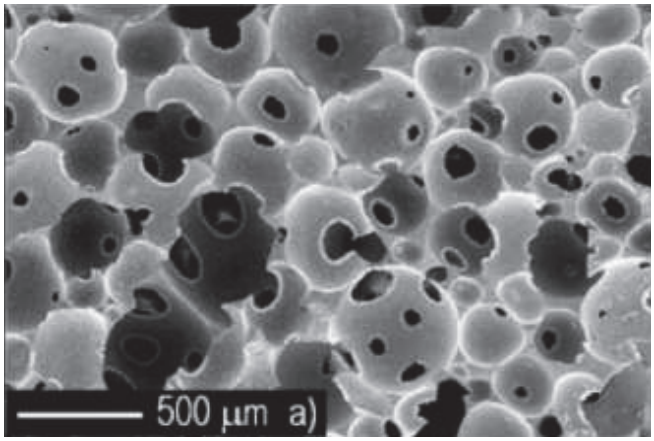


Figure I-9. Cliché de microscopie électronique à balayage d'une mousse microcellulaire SiOC obtenue par ajout de précurseurs PU[67].

Vakifahmetoglu et *al.* ont également décrit la synthèse de mousses céramiques de type SiCN[107]. La réticulation et la pyrolyse d'un mélange composé d'un polysilazane liquide commercial et d'un agent gonflant de type azodicarbonamide ont ainsi permis l'élaboration d'une céramique macrocellulaire possédant environ 70 % de porosité.

L'utilisation de solvants à bas point d'ébullition (dichlorométhane, fréon) est une solution pour limiter la présence de cet excès de carbone. Néanmoins, cette stratégie génère un gradient de densité le long de l'axe d'expansion. L'addition de solides qui se décomposent à températures relativement basses (typiquement inférieures à ~250 °C) en relâchant des gaz comme le diazote, les oxydes de carbone ou l'ammoniac, permet également d'introduire une importante porosité dans un précurseur[108].

Enfin, plusieurs travaux décrivent la dissolution de dioxyde de carbone gazeux (CO_2) dans le polymère précéramique fondu[109-112]. Une diminution ultérieure de la pression entraîne alors l'expansion du CO_2 et la création de mousses microcellulaires à porosité généralement fermée.

I.3.1.2.2. Agents moussants intrinsèques

Greil et *al.* ont proposé la synthèse de mousses à partir d'une résine silicone méthyle-phényle et d'agents moussants extrinsèques[113,114]. La résine, possédant des groupements terminaux éthoxy et hydroxy, génère à basses températures (200-300 °C) de l'eau et de l'alcool. L'évacuation de ces coproduits réactionnels va alors gonfler le polymère précéramique fondu. L'augmentation de la viscosité du mélange pendant la réticulation permet de conserver la structure moussante. Zeschky et *al.* assurent par ailleurs qu'une réticulation partielle préalable des précurseurs visant à modifier la viscosité du mélange permet un meilleur contrôle de la taille de cellule moyenne[114].

I.3.1.3. Charges sacrificielles

La calcination ou l'élimination de charges sacrificielles (particules solides discontinues) est une autre technique utilisée pour la production de céramiques cellulaires (Figure I-10). Des cellules creuses sont produites lorsque le matériel solide qui occupait cet espace disparaît lors du traitement thermique. Récemment, plusieurs microcharges polymériques denses (polyméthylméthacrylate (PMMA), polystyrène (PS), polyvinylchloride (PVC)) ont été utilisées avec différents degrés de succès[67,87,115-118]. La quantité, la forme et la taille des pores (typiquement de 1 à 100 μm) sont déterminées par les caractéristiques des agents de remplissage.

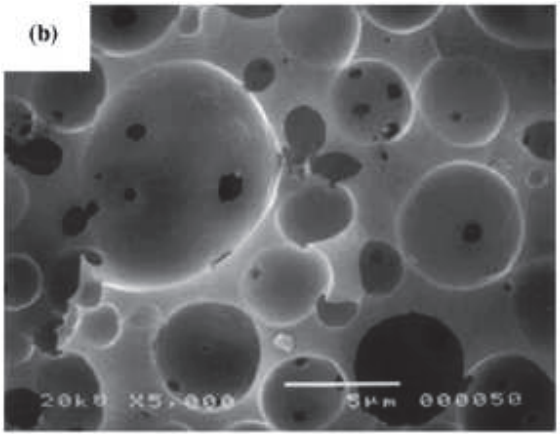


Figure I-10. Cliché de microscopie électronique à balayage d'une mousse microcellulaire SiOC obtenue par ajout de microcharges PMMA[117].

Afin de produire une structure cellulaire à large porosité, un important volume d'agent porogène doit être incorporé à la phase céramique. Cela implique généralement le dégagement d'une grande quantité de gaz pendant le frittage et la nécessité d'un contrôle rigoureux du procédé pour éviter la formation de fissures dans le corps céramique. Selon la fraction volumique et la nature

des agents porogènes (quantités de gaz produites, température d'émission), la mousse résultante peut posséder des cellules ouvertes, fermées ou mixtes. Le procédé met en jeu plusieurs étapes :

- Mélange du polymère précéramique avec les agents de remplissage ;
- Mise en forme (pressage à froid/chaud ou extrusion) puis réticulation (par chauffage ou initiateurs) ;
- Elimination méticuleuse des agents porogènes (calcination à températures modérées (< 350 °C) ou dissolution) ;
- Pyrolyse à température et sous atmosphère adéquates.

Kim et *al.* ont décrit la formation de mousses microcellulaires d'oxycarbures de silicium (SiOC) à porosité ouverte par saturation de CO_2 et diminution ultérieure de la pression (agent de gonflement extrinsèque) d'échantillons extrudés contenant des agents de remplissage sacrificiels[116]. Dans une autre étude, les auteurs utilisent des microsphères polymériques creuses où un gaz a été encapsulé pour produire des céramiques microcellulaires à porosité majoritairement fermée, avec des tailles de cellules de quelques dizaines de microns[119,120]. Lors de l'élévation thermique, la pression gazeuse augmente et provoque le ramollissement de la coque qui le contient. La microcharge se dilate alors de façon importante et produit une porosité à l'intérieur du polymère précéramique. Afin d'optimiser le procédé, la viscosité du polymère et la température de ramollissement de la microcharge doivent être ajustées.
L'addition d'agents de remplissage inertes mène, elle, à une plus large porosité et une plus importante taille de cellules[119]. Des microsphères creuses déjà expansées ont également été utilisées pour fabriquer des mousses microcellulaires de SiOC à porosité fermée[24]. Ces agents ont l'avantage, par rapport aux microcharges denses, d'émettre moins de gaz pendant la décomposition, et par conséquent, de diminuer le temps d'élaboration.
Récemment, des mousses céramiques microcellulaires possédant d'excellentes propriétés mécaniques ont été produites à partir de précurseurs polymériques ou d'un mélange conventionnel de poudre et de microcharges polymériques[115].

Si la méthode de réplication est largement utilisée industriellement, les deux autres méthodes (utilisation d'agents moussants et calcination d'agents de remplissage) sont actuellement développées et devraient permettre d'améliorer les propriétés de ces mousses[121].

I.3.2. L'approche nanomoulage (mésoporeux)

Le nanomoulage est une stratégie très largement étudiée depuis une décennie qui permet de produire des structures définies aux échelles macroscopique, mésoscopique et atomique. Les propriétés des matériaux synthétisés peuvent être modulées en contrôlant la taille des particules à l'échelle micrométrique et des pores à l'échelle nanométrique ainsi que la composition au niveau atomique. Aujourd'hui, le nanomoulage apparaît comme une alternative de choix pour la synthèse de matériaux micro- et mésoporeux ordonnés avec de nouvelles compositions chimiques et une nouvelle topologie architecturale de pores[122-124].

Le concept de « nanomoulage » a été proposé pour la première fois en 1998 par Göltner[125]. Ce procédé consiste à répliquer un solide poreux rigide (exotemplate) à l'échelle nanométrique. A la différence d'un endotemplate, qui est une espèce isolée autour de laquelle va croître la particule solide, un exotemplate présente une structure rigide poreuse contenant le vide nécessaire à la formation d'un solide divisé.

Le procédé de nanomoulage peut être décomposé en trois étapes principales (Figure I-11) :

- Infiltration des canaux nanométriques du moule avec un précurseur sous forme liquide ou gazeuse par condensation capillaire;
- Traitement thermique (sous atmosphère choisie) du template imprégné pour générer un composite ;
- Elimination du template par voie chimique ou thermique pour obtenir un produit pur, réplique inverse du moule.



Figure I-11. Schéma illustrant la voie du nanomoulage[126].

Les premiers travaux décrivant la synthèse de solides poreux issus du nanomoulage sont attribués à Kyotani et al.[127]. Des carbones mircoporeux possédant des surfaces spécifiques supérieures à 2000 $m^2.g^{-1}$ ont été obtenus par réplication de zéolithes ultra stables Y (USY). Malheureusement, seule une partie de la structure zéolithique a pu être répliquée en raison, d'une part, des difficultés

du précurseur à infiltrer des pores de taille réduite, et, d'autre part, de l'important nombre de défauts causés par les aluminosilicates dans les carbones amorphes[128].

La technique a réellement été développée quelques années plus tard avec la synthèse d'un carbone mésoporeux CMK-3 issu du nanomoulage d'une silice SBA-15 mésoporeuse[129,130].

Théoriquement, le nanomoulage doit permettre de répliquer toute sorte de structure poreuse aussi compliquée soit elle. Suivant la connectivité du template solide, différents solides dispersés peuvent être formés. Un solide, décrit comme bicontinu, c'est-à-dire consistant en une phase complète solide continue et un système poreux continu, génèrera un solide poreux qui sera la réplique négative du template. En revanche, l'utilisation d'un template ne possédant pas de système poreux continu (pores non connectés), amènera plutôt à la formation d'un solide à petites particules à grande surface spécifique (Figure I-12). Dans ce cas, la porosité est plus « texturale » (entre les particules).

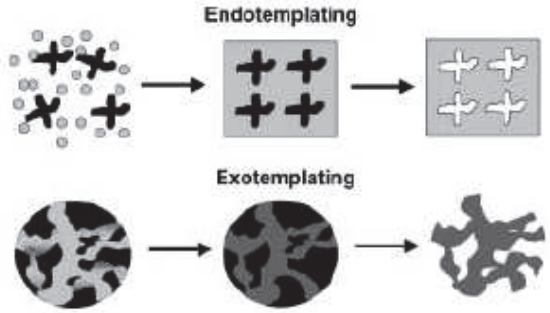


Figure I-12. Schéma des approches endotemplate et exotemplate pour la synthèse de matériaux poreux à large surface spécifique[131].

Ces dernières années, plusieurs groupes se sont intéressés à l'infiltration de matériaux présentant une porosité discontinue. Les charbons actifs, de par leur importante porosité et surface spécifique, peuvent être utilisés comme templates pour le nanomoulage. Ils sont bon marché, disponibles avec différentes caractéristiques poreuses et peuvent être facilement éliminés par combustion.

Pour ces raisons, Schwickardi et *al.* ont synthétisé une série d'oxydes métalliques poreux par imprégnation de différents charbons actifs[132]. Les oxydes métalliques ont été obtenus dans des phases définies, amorphes ou partiellement cristallines et montrent des surfaces spécifiques comprises entre 50 et 200 $m^2.g^{-1}$. D'autres études démontrent l'intérêt d'oxydes métalliques poreux, notamment en catalyse, et décrivent la synthèse d'oxyde de manganèse[133], d'oxydes mixtes de cobalt et de chrome[134] ou d'oxyde de cérium[135].

Compte tenu de l'important potentiel présenté, cette stratégie devrait permettre de produire divers matériaux poreux et notamment des céramiques poreuses de type non-oxyde. A titre d'exemple, Zettl et *al.*[136] ont décrit en 2004 la fabrication d'un nitrure de bore par imprégnation gazeuse d'un charbon actif avec de l'oxyde de bore B_2O_3. Le traitement thermique sous azote à 1580 °C permet de générer un système de composition $B_xC_yN_z$. Une calcination sous air assure finalement l'élimination des éventuelles traces de template et produit un nitrure de bore poreux pur présentant une surface spécifique de 168 $m^2.g^{-1}$, un volume poreux de 0.27 $cm^3.g^{-1}$ et une taille de pore moyenne de 32.2 Å.

La technique du nanomoulage a très largement été développée pour produire des céramiques mésoporeuses ordonnées de type non-oxyde, principalement autour des éléments Si, B, C et N. Les infiltrations ont été réalisées sur des silices mésoporeuses (SBA-15 et KIT-6) ou sur des carbones mésoporeux (CMK-3 et CMK-8). Les systèmes à base de silicium : carbure de silicium (SiC), carbonitrure de silicium (SiCN) et oxycarbure de silicium (SiOC) seront décrits dans un premier temps.

I.3.2.1. Systèmes SiC, SiCN et SiOC

I.3.2.1.1. Carbure de silicium SiC

Les premiers matériaux SiC mésoporeux ordonnés obtenus par nanomoulage ont été synthétisés par Shi et *al.* en imprégnant des silices SBA-15 et KIT-6 avec un polycarbosilane (PCS)[69]. La pyrolyse à une température comprise entre 1200 et 1400 °C suivie de l'élimination du template génère deux types de carbures de silicium (2-D hexagonal *p6mm* et 3-D bicontinu *la3d*) suivant la structure de la silice de départ (Figure I-13). Ces matériaux possèdent de larges surfaces spécifiques (430-720 $m^2.g^{-1}$) et volumes poreux (0.47-0.79 $cm^3.g^{-1}$) et une distribution de taille de pore resserrée autour de 3.5 nm. Les auteurs indiquent également que les matériaux sont composés de SiC amorphe et de nanocristaux de β-SiC. Par ailleurs, leurs structures mésoporeuses ouvertes démontrent une grande stabilité thermique jusqu'à 1400 °C sous atmosphère inerte.

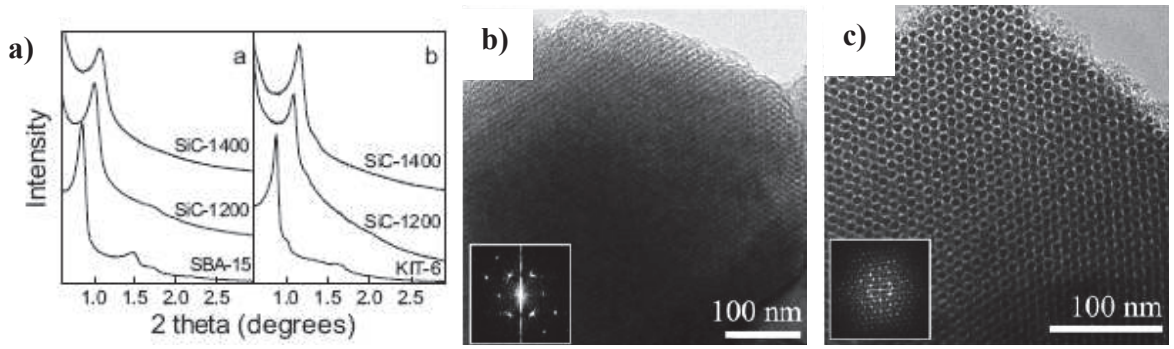


Figure I-13. DRX aux bas angles des silices mésoporeuses et de leurs répliques SiC a) Clichés de microscopie électronique à transmission de SiC (issu SBA-15, pyrolysé à 1200°C) b) et SiC (issu KIT-6, pyrolysé à 1400°C) c)[69].

La méthode s'est alors répandue et différents groupes ont également reporté la synthèse de matériaux mésoporeux SiC par nanomoulage de silice SBA-15[137,138]. Les céramiques obtenues présentent une importante organisation structurelle et des surfaces spécifiques allant de 260 à 800 $m^2.g^{-1}$. La présence ou non de carbone résiduel semble être une raison qui justifie les écarts de valeurs observés. En effet, les matériaux obtenus par pyrolyse d'un précurseur présentant un important ratio carbone/silicium ont tous révélé une importante fraction de carbone libre (source de microporosité). A l'inverse, Kim et *al.* ont décrit la formation d'un matériau SiC stoechiométrique, exempt de carbone résiduel et possédant une plus faible surface spécifique.
Kaskel et *al.* ont finalement étudié l'influence de différents paramètres de synthèse comme la nature du précurseur ou la température et l'atmosphère de pyrolyse[139]. Ainsi, l'utilisation d'un précurseur PCS de haute masse molaire peut engendrer la formation de défauts et conduire à la formation de structures désordonnées. Les auteurs décrivent également la synthèse d'une structure SiC tubulaire possédant une surface spécifique de 926 $m^2.g^{-1}$ par pyrolyse d'un précurseur de type Allylhydrydopolycarbosilane (AHPCS) à 1000 °C sous vide.

I.3.2.1.2. Carbonitrure de silicium SiCN

A ce jour, deux stratégies ont permis de synthétiser des matériaux mésoporeux SiCN ordonnés par nanomoulage. Dans une étude de 2007, Shi et *al. o*nt décrit la fabrication d'un nanocomposite SiC/C issu de l'imprégnation d'un carbone mésoporeux CMK-3 avec un PCS et d'une pyrolyse ultérieure sous atmosphère inerte entre 900 et 1500 °C[70]. Le nanocomposite est alors soumis à un traitement complémentaire à 1000 °C sous ammoniac pour introduire de l'azote dans le squelette de la céramique SiC d'une part, et d'autre part, pour éliminer le template et le carbone résiduel de la pyrolyse. Les matériaux SiCN mésoporeux montrent une mésostructure ordonnée avec des

surfaces spécifiques d'environ 200-300 $m^2.g^{-1}$, des volumes poreux de 0.43-0.81 $cm^3.g^{-1}$ et des tailles de pore de 5-8 nm. La stratégie générale de synthèse est présentée en Figure I-14.

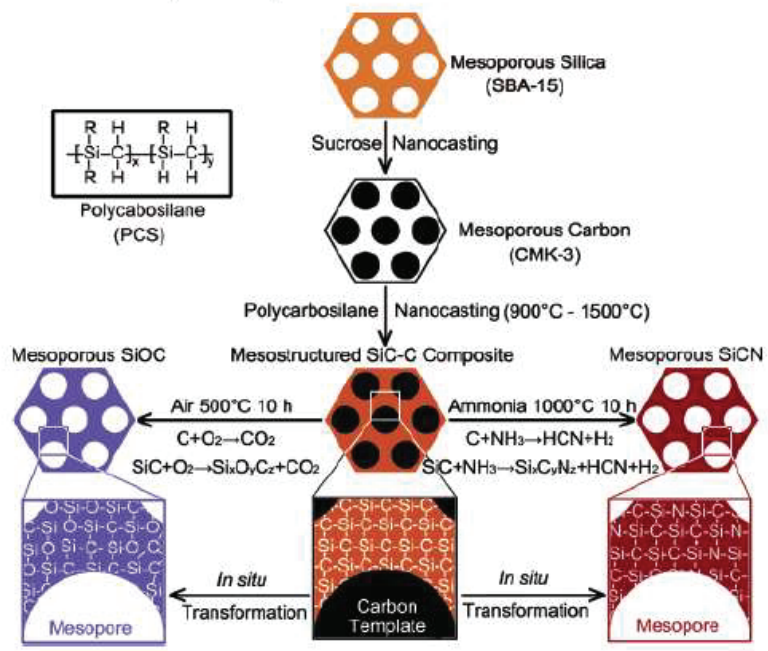


Figure I-14. Approche synthétique pour la production de céramiques mésoporeuses à base de SiC par transformation *in situ* sous atmosphère[70].

Afin, d'obtenir des matériaux de structures plus uniformes, c'est-à-dire présentant une distribution d'atomes de carbone et d'azote plus homogène, Kim et *al.* ont réalisé l'imprégnation directe de carbones mésoporeux CMK-3 et CMK-8 avec un polyvinylsilazane commercial[66]. Une pyrolyse classique à 1400 °C sous azote, suivie d'une calcination du template à 650 °C, permet de générer des répliques mésoporeuses 2-D hexagonale et 3-D cubique SiCN possédant une haute stabilité thermique jusqu'à une température de 1000 °C. Les auteurs rapportent en effet que les matériaux conservent leurs mésostructures lors d'un tel traitement et que leurs surfaces spécifiques ne diminuent que très modérément (de 247 à 235 $m^2.g^{-1}$ et de 472 à 427 $m^2.g^{-1}$ respectivement pour des structures 2-D et 3-D).

I.3.2.1.3. Oxycarbure de silicium SiOC

Shi et *al.* ont proposé un protocole de fabrication de céramique mésoporeuse SiOC qui combine une méthode de nanomoulage à un procédé de transformation *in situ* par pyrolyse sous atmosphère oxydante[70]. Ainsi, un nanocomposite SiC/C est généré par infiltration d'un carbone mésoporeux CMK-3 par un précurseur PCS suivi d'une pyrolyse sous atmosphère inerte entre 900 et 1500 °C. Une calcination ultérieure à 500 °C permet alors d'éliminer simultanément le

template de carbone et les coproduits de la pyrolyse du PCS, et de convertir la structure SiC en oxycarbure de silicium SiOC par oxydation partielle. Les céramiques obtenues possèdent des structures hexagonales 2-D, des surfaces spécifiques comprises entre 250 et 420 $m^2.g^{-1}$, de larges volumes poreux compris entre 0.44 et 0.76 $cm^3.g^{-1}$ et une distribution de taille de pore resserrée (4.9-8.4 nm).

D'autres céramiques, essentiellement de type nitrure, ont également été préparées.

I.3.2.1.4. Nitrure de silicium Si_3N_4

Récemment, Shi et *al.* ont développé une méthode originale de synthèse de nitrure de silicium[140]. Le procédé implique une double infiltration d'un carbone mésoporeux cubique CMK-8 par un précurseur PCS suivie d'une pyrolyse sous ammoniac à 900 °C pour convertir le précurseur en nitrure de silicium. Tandis qu'une pyrolyse ultérieure du composite à 1400 °C sous atmosphère inerte évite un effondrement partiel de la structure, un traitement final à 1000 °C sous ammoniac à nouveau permet d'éliminer le template et de générer un nitrure de silicium de structure cubique 3-D bicontinue. Ce matériau propose une surface spécifique intéressante de 384 $m^2.g^{-1}$, un volume poreux de 0.71 $cm^3.g^{-1}$ et une distribution de taille de pore resserrée autour de 5.7 nm.

I.3.2.1.5. Nitrure de bore BN

La synthèse de nitrure de bore mésoporeux ordonné a principalement été développée dans notre groupe[68,141,142]. Une première étude met en œuvre une infiltration classique de carbone mésoporeux (CMK-3) avec le tri(méthylamino)borazine (MAB) et la conversion du précurseur moléculaire en nitrure de bore[68]. Dans cette étude, l'élimination du template est réalisée sous ammoniac et non sous air pour éviter toute oxydation du nitrure de bore lors du traitement. Les matériaux mésoporeux montrent une structure hexagonale 2-D régulière avec une surface spécifique de 540 $m^2.g^{-1}$, un volume poreux de 0.27 $cm^3.g^{-1}$ et une distribution étroite de taille de pore (centrée autour de 4.4 nm). Les auteurs se sont également intéressés à la synthèse de nitrures de bore mésoporeux en utilisant un carbone mésoporeux de structure cubique (CMK-8)[141] et une silice hexagonale (SBA-15)[142]. La nature hydrophilique du template de silice a gêné le remplissage total de la structure, causant probablement un blocage des pores. L'élimination du template révèle un matériau à faible surface spécifique (140 $m^2.g^{-1}$) et volume poreux (0.16 $cm^3.g^{-1}$) et large distribution de taille de pore.

I.3.2.1.6. Nitrure de carbone

Dans leurs travaux, Vinu et *al.* ont détaillé plusieurs synthèses de nitrure de carbone mésoporeux par nanomoulage où un mélange de tétrachlorure de carbone et d'éthylène diamine est infiltré dans différents templates de silice. Les caractéristiques texturales de ces nitrures de carbone sont données dans le Tableau I-1. Une première étude décrivant l'utilisation d'une silice mésoporeuse SBA-15 comme template a conduit à la fabrication d'un composé de mésostructure ordonnée 2-D hexagonale faiblement poreux[143]. L'utilisation ultérieure d'autres templates, notamment celle de l'IBN-4 (silice particulaire hexagonale ultrafine) a permis de synthétiser des matériaux de structure cubique 3-D à large porosité[144,145].

Tableau I-1. Caractéristiques texturales de différents nitrures de carbone.

Template	Géométrie	Surface Spécifique ($m^2.g^{-1}$) / Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	Taille de pores (nm)	Références
SBA-15	Hexagonale	140 / 0.16	2.9	[143]
SBA-16	Cubique	810 / 0.81	3.8	[145]
IBN-4	Hexagonale	645 / 0.67	3.8	[144]

I.3.2.1.7. Nitrure de phosphore

Un exemple de synthèse de nitrures de phosphore à mésoporosité ordonnée par nanomoulage est donné par Mohanty et *al.*[146]. Les auteurs décrivent l'imprégnation de silices SBA-15 et SBA-16 par du $PNCl_2$ pour former des matériaux amorphes de structure 2-D hexagonale (*P6mm*) et 3-D cubique centré (*lm3m*) possédant des surfaces spécifiques comprises entre 240 et 380 $m^2.g^{-1}$ et des volumes poreux compris entre 0.29 et 0.53 $cm^3.g^{-1}$.

I.3.3. La synthèse directe (micro-/mésoporeux)

Récemment, les chimistes se sont dirigés vers un autre concept pour produire des céramiques à porosité organisée. Ce procédé, basé sur les propriétés d'auto-assemblage de blocs copolymères, permet de synthétiser des composés organisés à l'échelle du nanomètre avec une approche de film sans recourir à une stratégie « multi-étapes » comme le procédé de nanomoulage par exemple.

I.3.3.1. Bloc copolymère - Généralités

Un bloc copolymère consiste en des séquences connectées de façon covalente construites à partir de différentes espèces monomériques. Dans le cas le plus simple, deux blocs homopolymériques sont liés ensemble pour former un copolymère dibloc linéaire AB. En ajoutant un troisième bloc, il est possible d'obtenir un copolymère tribloc qui peut être de type ABA, BAB ou ABC suivant la nature de cette troisième séquence. L'extension de ce concept mène à la formation de copolymères multibloc proposant différentes architectures (Figure I-15) :



Figure I-15. Différentes architectures de bloc copolymères : a) copolymère dibloc, b) copolymère tribloc, c) étoile, d) brosse.

Suivant leurs compositions chimiques et leurs structures moléculaires, les blocs copolymères peuvent révéler des propriétés physico-chimiques intéressantes pour une multitude d'applications[147]. Ils peuvent être utilisés comme stabilisants, émulsifiants, agents dispersants, matériaux élastomériques, surfactants, mais aussi dans les cosmétiques et de nombreuses autres applications industrielles.

I.3.3.2. Comportement de phase

Les polymères sont généralement immiscibles pour des raisons entropiques. Cela signifie que le mélange de deux polymères différents possédant des caractéristiques physico-chimiques distinctes provoque une séparation de phases à l'échelle macroscopique. Les blocs copolymères de type AB dans lesquels deux blocs chimiquement différents sont connectés par une liaison

covalente présentent également une séparation de phases, mais à l'échelle microscopique cette fois-ci[148]. Cette séparation microscopique est le résultat de deux forces qui s'opposent dans le système : une force répulsive de longue portée et une force attractive de courte portée[149]. En effet, l'incompatibilité des deux blocs cause une interaction répulsive à longue portée alors que la liaison covalente, qui lie les deux blocs ensemble, est responsable d'une force attractive à courte portée (Figure I-16).

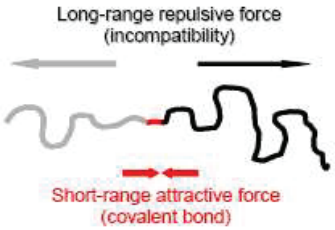


Figure I-16. Représentation schématique des deux interactions simultanées responsables de l'auto-assemblage des blocs copolymères[149].

Les copolymères présentant des séparations de phases à l'échelle microscopique peuvent former différentes structures périodiques ordonnées de longueur d'échelle comprises entre 1 et 100 nm[150].

La séparation de phases d'un copolymère dibloc est gouvernée par trois variables[148,151-154] :

- Le degré total de polymérisation, N, équivalent à la somme des degrés de polymérisation des blocs individuels (A et B) ; $N = N_A + N_B$;
- La composition du copolymère, définie en termes de ratio volumique ($f = V_A/V_B$) des blocs A et B pris individuellement ;
- Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, χ, qui représente la force des interactions répulsives entre les blocs ;

Le paramètre de Flory-Huggins peut être calculé à partir de[155]:

$$\chi = \frac{(\delta_A - \delta_B)^2 \, m_A}{\rho_A . RT}$$

où δ_A et δ_B sont les paramètres de solubilité des blocs A et B, m_A la masse molaire du monomère A, et ρ_A la densité du domaine A.

Le produit de χ et du degré de polymérisation N est largement utilisé comme paramètre pour évaluer la séparation de phases dans les blocs copolymères[151,152,156]. Lorsque la valeur de ce

produit χN augmente, l'enthalpie de mélange augmente également et favorise la séparation de phases. Il y a une valeur critique $(\chi N)_c$, à partir de laquelle se produit une séparation de phases qui conduit à la formation de micro-domaines de blocs A et B[157,158]. Il y a trois régimes classés par magnitude de la valeur χN[150]:

- $\chi N \sim 10$ – Limite de faible ségrégation, les blocs polymères sont hautement miscibles ;
- $\chi N \sim 10\text{-}100$ – Limite de forte ségrégation, apparition de morphologies stables ;
- $\chi N >> 100$ – Limite de très forte ségrégation.

I.3.3.3. Morphologies des domaines

Le type de morphologie produite dépend de la composition et de l'architecture du copolymère[150]. Les morphologies les plus observées sont les phases cubique centrée (*BCC*), des cylindres ordonnés hexagonaux (*HEX*), des lamelles (*LAM*) et des structures bicontinues gyroïdes (Figure I-17)

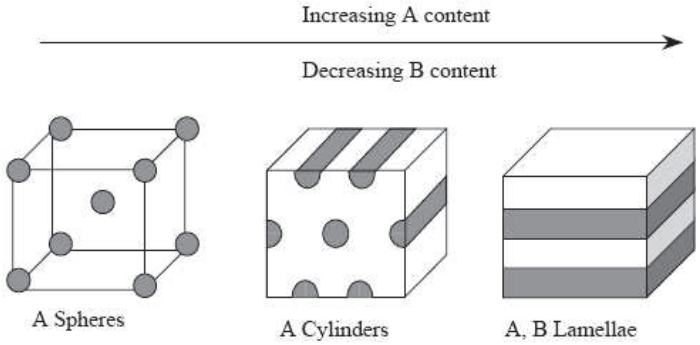


Figure I-17. Représentation schématique des différentes morphologies d'un bloc copolymère[159].

La dissolution d'un bloc copolymère AB dans un solvant, qui serait idéal pour le bloc B et mauvais pour le bloc A, induit un procédé d'auto-assemblage spontané appelé micellisation[160]. Les agrégats produits ont, dans le plus simple des cas, la forme de micelles sphériques consistant en un cœur du bloc insoluble A, entouré d'une couronne du bloc soluble B. Comme c'est le cas pour les surfactants à faible masse molaire, les blocs copolymères en milieu dilué peuvent former des micelles sphériques ou cylindriques[161,162] ou des agrégats vésiculaires plus complexes[163,164].

I.3.3.4. Matériaux poreux

Les polymères précéramiques ont démontré qu'ils pouvaient être mis en forme et convertis *in situ* en céramiques de type non-oxyde. Différents groupes ont combiné ces caractéristiques à la tendance des blocs copolymères à s'auto-assembler pour créer des matériaux mésoporeux ordonnés. Ainsi, deux voies de synthèse ont été mises au point pour générer des mésostructures organisées.

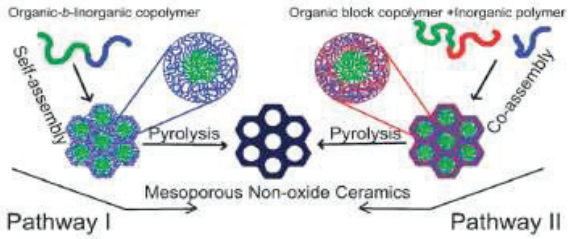


Figure I-18. Schéma des deux voies de synthèse de céramiques mésoporeuses ordonnées de type non-oxyde[165].

La première voie s'appuie sur l'auto-assemblage de blocs copolymères de type organique-*b*-inorganique où le bloc inorganique sert de précurseur précéramique et le bloc organique d'empreinte mésoporeuse (Figure I-18 - Pathway I). Une séparation de phases est alors créée et génère une mésostructure ordonnée. La partie inorganique est généralement réticulée afin de rigidifier la structure préalablement créée. La pyrolyse à haute température sous atmosphère inerte de cette structure assure la conversion du polymère en céramique tandis que l'élimination simultanée du bloc organique ouvre la porosité.

Une deuxième voie propose l'utilisation d'un bloc copolymère comme agent structurant et un polymère inorganique comme précurseur céramique (Figure I-18 - Pathway II). Dans ce cas de figure, les deux polymères sont mélangés pour former un nanocomposite mésostructuré où le précurseur céramique ne sera présent que dans une seule phase du bloc copolymère. Ainsi, afin de former des morphologies bien définies, il est primordial qu'un seul des segments du bloc copolymère soit co-soluble avec le précurseur précéramique. Finalement, une pyrolyse sous atmosphère inerte assure la conversion *in situ* du composite en céramique méso poreuse de type non-oxyde. Cette approche est à mettre en parallèle avec les études réalisées sur l'ajout d'un homopolymère ou la dissolution sélective d'un des blocs[166,167].

I.3.3.4.1. La voie co-assemblage

Wiesner et *al.* ont été les premiers à décrire la formation d'un matériau céramique SiCN par co-assemblage d'un copolymère dibloc (polyisoprène-*b*-polydiméthylaminoéthylméthacrylate ou PI-*b*-PDMAEMA) et d'un polysilazane commercial (Ceraset®)[168]. La forte interaction du bloc PDMAEMA avec le Ceraset *via* des liaisons hydrogène conduit à la formation d'un nano-composite composé de deux domaines PI et PDMAEMA/Ceraset organisés selon une structure hexagonale 2-D. La pyrolyse sous azote à 1500 °C permet de conserver la structure 2-D du composite mésostructuré (Figure I-19.a). La céramique SiCN mésoporeuse obtenue présente des pores cylindriques d'environ 12 nm de diamètre et une faible porosité (51 $m^2.g^{-1}$) due à une faible microporosité (Figure I-19.b). Les mêmes auteurs ont également montré qu'en faisant varier des paramètres tels que le ratio massique Ceraset/bloc copolymère, la fraction volumique du bloc PDMAEMA ou le poids moléculaire du bloc copolymère, il était possible d'accéder à d'autres structures, notamment lamellaire et hexagonale inverse[169,170].

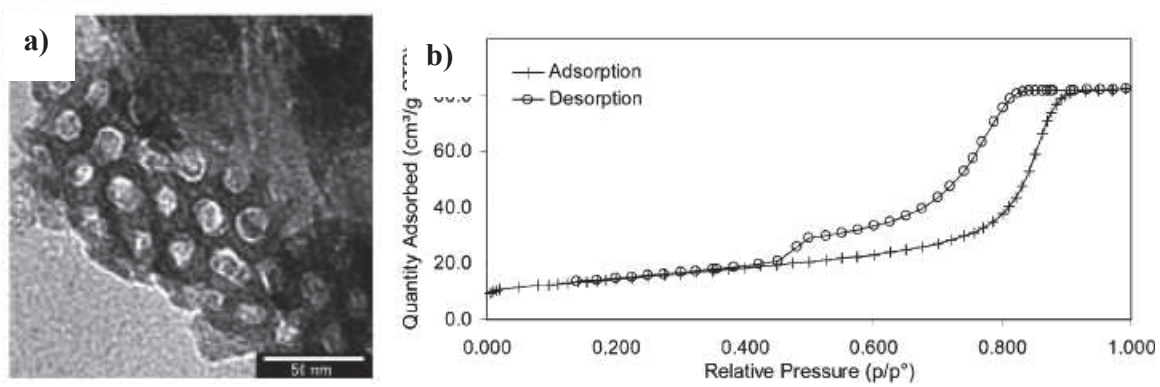


Figure I-19. a) Cliché de microscopie électronique en transmission et b) isotherme d'adsorption/désorption d'azote de la céramique SiCN après traitement à 1500 °C[171].

Deux études supplémentaires décrivent l'utilisation d'un autre bloc copolymère, le polyisoprene-*b*-polyethylene oxide (PI-*b*-PEO), pour la synthèse de nanocomposites à géométrie lamellaire à partir du Ceraset. La structure n'est cependant pas conservée lors de la pyrolyse en raison d'une absence de support entre les couches[170,172].

Wan et *al.* ont étudié un système similaire où le Ceraset est utilisé comme précurseur céramique en présence d'un copolymère dibloc, le polybutadiène-*b*-polyethylene oxide (PB-*b*-PEO)[173,174]. Ce système adopte une structure hexagonale où des cylindres de PEO sont entourés d'une matrice de PB. L'ajout de Ceraset augmente le volume du domaine de PEO et, de façon surprenante, une transformation depuis une phase cylindrique vers une phase lamellaire est observée quel que soit

le ratio fixé. La pyrolyse directe de ces composites conduit, sans surprise, à l'élaboration d'une structure désordonnée[173] alors qu'une réticulation à 200 °C pendant 4 heures sous azote préalablement à la pyrolyse induit une transition depuis une morphologie lamellaire vers une morphologie hexagonale plus conforme aux prédictions de la théorie des champs moyens[174]. Ce phénomène avait déjà été constaté dans d'autres systèmes, notamment polystyrène-*b*-polybutadiène (PS-*b*-PB)[166,175]. La mésoporosité engendrée lors de la décomposition du bloc copolymère est cependant supprimée quand la pyrolyse est menée à haute température.

I.3.3.4.2. La voie auto-assemblage

Un copolymère dibloc susceptible de s'auto-assembler peut être créé en reliant un segment précéramique à un polymère organique *via* une liaison covalente (Figure I-19 - Pathway II). Quand le domaine inorganique est continu lors de la séparation de phases, la morphologie est conservée lors de conversation en céramique. La situation inverse (domaines inorganiques isolés et entourés d'une matrice organique) mène à la formation de particules[176,177], nanotige[178] et pellicules/couches céramiques[179].

Si ces structures isolées présentent un intérêt (notamment dans le domaine des microsystèmes électromécaniques (MEMS) pour le stockage mémoire[180]), il a fallu attendre quelques années pour voir émerger la première céramique mésoporeuse ordonnée de type non-oxyde par auto-assemblage[181]. Le copolymère dibloc (polynorbornène-*b*-polynorbornènedécaborane ou PNB-*b*-PDB) synthétisé par Malenfant et *al.* adopte en effet une morphologie hexagonale quand le THF est utilisé comme solvant pour l'élaboration de films (Figure I-20.a). Un traitement thermique (pour améliorer l'ordre à grande grande échelle) suivi d'une pyrolyse à 1000 °C sous ammoniac permet de conserver la structure hexagonale et conduit à la formation d'un nitrure de bore turbostratique amorphe (Figure I-20.b). Une analyse par manométrie d'azote révèle une structure hautement poreuse avec une surface spécifique d'environ 950 $m^2.g^{-1}$ et une distribution resserrée de diamètre de pore autour de 20 nm. En revanche la pyrolyse du film à 1000 °C sous azote permet d'obtenir un composite céramique BCN/C.

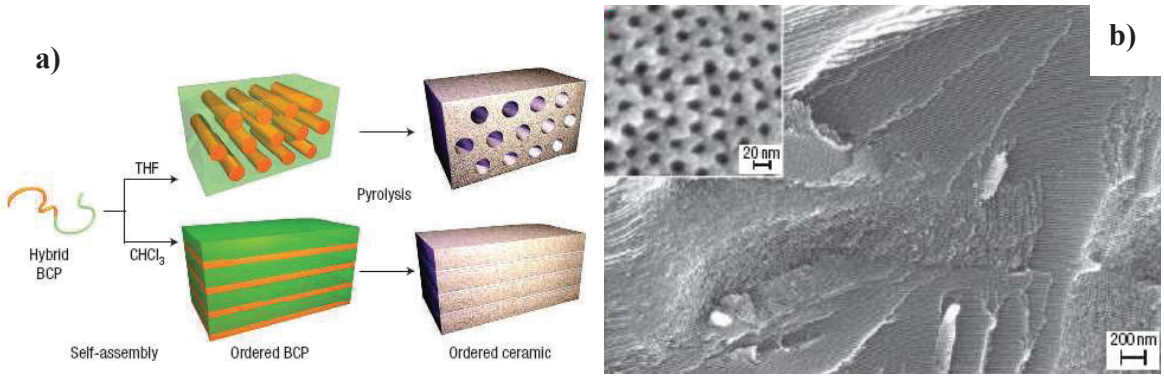


Figure I-20. a) Synthèse de matériaux BN et BCN mésoporeux ordonnés par auto-assemblage et pyrolyse d'un bloc copolymère (PNB-*b*-PDB) et b) cliché de microscopie électronique à balayage du matériau BCN mésoporeux[181].

En 2007, Nghiem a utilisé un copolymère dibloc polyvinylsilazane-*b*-polystyrène (PVZ-*b*-PS) pour la synthèse d'une céramique SiCN mésoporeuse ordonnée[182]. Conformément aux prévisions du diagramme de phases de Leibler[183], une morphologie cylindrique hexagonale est obtenue quand un film est préparé à partir d'un bloc copolymère PVZ-*b*-PS présentant une fraction volumique de PVZ égale à 0.7. La pyrolyse de cette mésostructure sous atmosphère inerte maintient la morphologie hexagonale et génère un matériau présentant une surface spécifique considérable de 428 $m^2.g^{-1}$ et une taille de pore moyenne de 5.6 nm. D'autre part, il est intéressant de constater le maintien de la structure mésoporeuse jusqu'à une température de 1400 °C.

Plus récemment, Nghiem et *al.* ont proposé l'utilisation de polycarbosilane-*b*-polymethylmethacrylate (PCS-*b*-PMMA) et polycarbosilane-*b*-polystyrène (PCS-*b*-PS) comme copolymères dibloc pour la synthèse de matériaux SiC mésoporeux ordonnés[184,185]. La céramique issue de l'auto-assemblage du système (PCS-*b*-PS) présente une structure hexagonale 2-D, une importante porosité avec une surface spécifique égale à 1325 $m^2.g^{-1}$ et un volume poreux de 1.45 $cm^3.g^{-1}$. L'ampleur de la surface spécifique est justifiée par une importante microporosité dans la structure du matériau. L'analyse par manométrie d'azote révèle en effet une distribution bimodale de taille de pore autour de 2.0 et 7.8 nm. Une calcination ultérieure sous air du matériau à 1000 °C permet d'éliminer le carbone résiduel et diminue la valeur de la surface spécifique à hauteur de 795 $m^2.g^{-1}$ avec une distribution de taille de pore centrée sur 4.1 nm. Le matériau obtenu par auto-assemblage du bloc copolymère PCS-*b*-PMMA présente quant à lui une régularité de

structure moins importante. Par ailleurs, le bloc PMMA étant riche en oxygène, il représente une source de contamination importante pour la céramique finale.

Dans notre étude, l'objectif est d'adapter certaines des stratégies décrites précédemment à l'élaboration de céramiques poreuses à différentes échelles de porosité et autour du système Si-C. En particulier, nous nous intéresserons au système Si/B/C/N.

I.4. La phase SiBCN

Les carbonitrures de bore et de silicium (Si/B/C/N) ont été très largement étudiés lors des deux dernières décennies. La faible diffusivité du bore et du silicium dans leur nitrure et carbure participe à la faible mobilité atomique de la structure de la phase Si/B/C/N. Elle confère à ces céramiques une incroyable stabilité jusqu'à des températures qui peuvent atteindre 2200 °C sous atmosphère inerte. Ces céramiques sont généralement préparées par métallurgie des poudres où des additifs de frittage sont utilisés pour améliorer la densification. Néanmoins, ces additifs forment, dans la plupart des cas, des phases secondaires de type oxyde qui augmentent la mobilité atomique et dégradent les stabilités thermique, chimique et mécanique à haute température[186]. Par ailleurs, la métallurgie des poudres se limite généralement à la synthèse de céramiques conventionnelles.

La voie PDCs permet de se dédouaner de l'utilisation de tels additifs et de produire des matériaux céramiques de compositions complexes présentant de réelles propriétés à haute température. Riedel et *al.* ont ainsi développé le premier système Si/B/C/N par la voie PDCs[81]. Cette étude a mis en avant une structure ordonnée à faible échelle (directement reliée à la structure du polymère précéramique) dont l'état amorphe a révélé une incroyable stabilité à haute température. Ce phénomène est d'autant plus surprenant que la stabilité thermique des céramiques Si/C/N issues de la voie PDCs dont les compositions se situent dans le diagramme de phase ternaire SiC-Si_3N_4-C devrait essentiellement être limitée par la réaction de Si_3N_4 avec le carbone :

$$Si_3N_4 + 3\ C \rightarrow SiC + 2\ N_2 \quad (T = 1484\ °C \text{ et } P_{N2} = 1\ bar)$$

L'explication d'un tel comportement a été donnée par Jalowiecki[187,188] et Seifert[189]. Les auteurs ont constaté l'encapsulation de nanocristaux de carbure et de nitrure de silicium par une phase turbostratique de type B(C)N (Figure I-21).

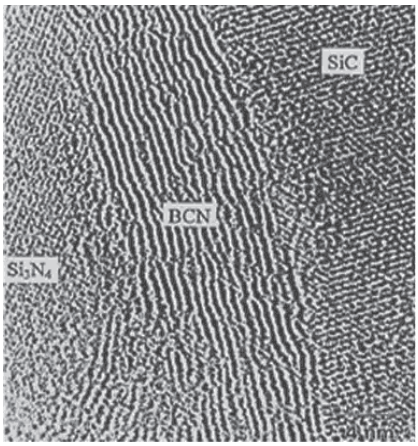


Figure I-21. Cliché TEM Haute Résolution d'une céramique Si/B/C/N contenant 1.8 at% de bore. Les nanocristaux de SiC et de Si_3N_4 sont entourés d'une couche B(C)N turbostratique[187].

Agissant telle une barrière de diffusion, cette phase provoque l'augmentation significative de la pression interne d'azote autour des nanocristaux de nitrure de silicium et explique le déplacement de leur carboréduction vers des températures plus importantes[189]. Par ailleurs, le carbone libre étant principalement lié à cette phase B(C)N, sa réactivité s'en trouve diminuée vis-à-vis notamment du nitrure de silicium.

La stabilité thermique de la céramique étant directement liée à sa composition chimique, une importante variété de systèmes polymériques précurseurs de céramiques Si/B/C/N est très rapidement apparue[190]. Les polycarbosilazanes contenant du bore et composés essentiellement de liaisons B-C[191], les polyborosilazanes composés essentiellement de liaisons B-N[192] et les dérivés de borazine silylés (obtenus par réaction entre le borazine précurseur de BN et des carbosilazanes précurseurs de SiCN)[193] ont notamment montré qu'ils étaient d'excellents candidats pour l'élaboration de matériaux céramiques Si/B/C/N.

I.4.1. L'approche « polymères précéramiques »

Le premier précurseur moléculaire d'une céramique Si/B/C/N a été décrit par Takamizawa et *al.* en 1985[194]. Celui-ci fut obtenu par déhydrocouplage entre un polysilane et un polyborazine. Quelques années plus tard, Seyferth et *al.* ont décrit la synthèse d'un autre précurseur polymérique obtenu par réaction du sulfure de diméthyle borane avec le cyclotri(méthylsilazane) $(SiMeH\text{-}NH)_3$[195].

Sneddon et *al.* ont également proposé plusieurs synthèses où une ossature polymérique réagit avec un précurseur moléculaire. Ces réactions mettent en jeu plus particulièrement un hydridopolysilazane (HPZ) et un dérivé borazinique (Figure I-22)[196-199].

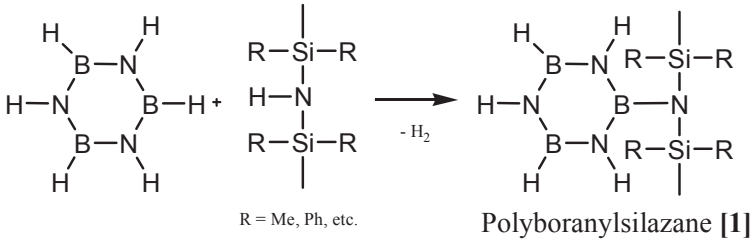


Figure I-22. Synthèse de polyboranylsilazane par Sneddon[198].

D'autres synthèses de polyborosilazanes ont été développées sur la base d'une réaction en deux étapes mettant en jeu l'hexaméthyldisilazane (HMDS), $SiCl_4$ et BCl_3 (Figure I-23)[200]. La structure contient un système cyclique $Si_3(NCH_3)_3$ connecté *via* des unités HN-B et $N(CH_3)B$. Les matériaux Si/B/C/N obtenus avec un rendement de 50 % par cette voie ne présentent aucun signe de cristallisation avant 1900 °C.

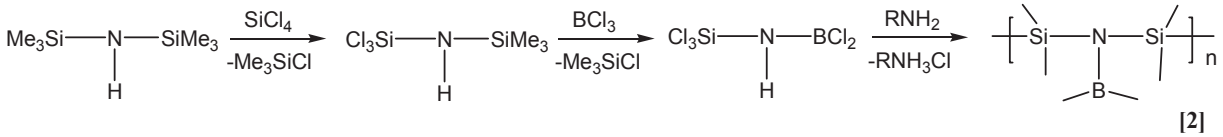
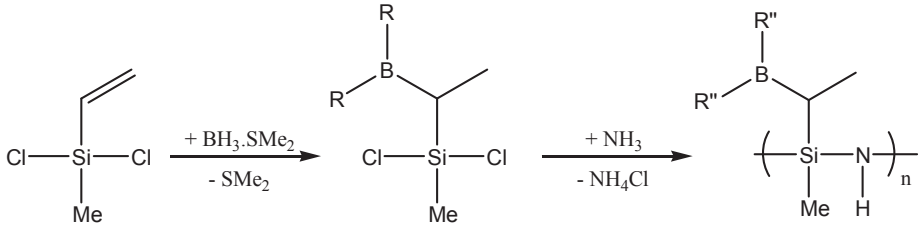


Figure I-23. Synthèse de polyborocarbosilazanes par Jansen[200].

Riedel et *al.* ont développé une autre alternative permettant de synthétiser des précurseurs de céramiques Si/B/C/N[81,201]. Un monomère de type tri(dichlorométhylsilyléthyl)borane $B(C_2H_4SiCH_3Cl_2)_3$ (C_2H_4 = $CHCH_3$ et CH_2CH_2) est obtenu par hydroboration quantitative de dichlorométhylvinylsilane par le diméthylsulfite borane. Une ammonolyse ultérieure permet d'obtenir un polyborosilazane de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ présentant des ponts C-B-C avec un rendement de 85 % (Figure I-24). Les matériaux céramiques obtenus par pyrolyse

de ces précurseurs sont stables thermiquement jusqu'à 2000 °C sous argon tandis qu'aucune cristallisation n'est observée avant 1750 °C.

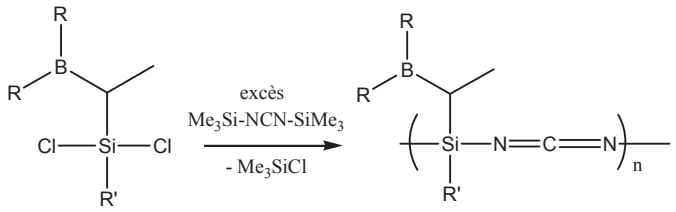


R = $SiC_2H_4Cl_2Me$ R"=SiC_2H_4MeNH **[3]**

Figure I-24. Synthèse de polyborosilazane par Riedel[81].

La céramique étant obtenue avec un rendement céramique d'environ 62 %, plusieurs adaptations ont été apportées afin d'augmenter cette valeur. Ainsi, une augmentation de 20 % en termes de rendement céramique a été constatée lors de l'utilisation de $H_2BCl.S(CH_3)_2$ ou $HBCl_2.S(CH_3)_2$ pour l'hydroboration du dichlorométhylvinylsilane $(H_2C=CH)Si(CH_3)Cl_2$[202,203]. Weinmann et *al.* ont également démontré que le remplacement du groupement méthyle lié au silicium dans le précurseur moléculaire par du chlore ou de l'hydrogène offrait une plus grande possibilité de réticulation. Les céramiques Si/B/C/N correspondantes ont alors été obtenues avec des rendements céramique de 82-85 %[190,204-206].

Les polyborosilylcarbodiimides représentent une autre classe importante de précurseurs pour l'élaboration de céramiques SiBCN. Weinmann et *al.* ont synthétisé de tels polymères par réaction du tris(chlorosilyl-éthylène)borane $B(C_2H_4SiRCl_2)_3$ avec un excès de bis(triméthylsilyl)carbodiimide (Figure I-25)[207-209].



R = $SiC_2H_4Cl_2R'$
R' = H, Cl, CH_3

R = $[C_2H_4SiR'NCN]$
R' = H, $(NCN)_{0,5}$, CH_3 **[4]**

Figure I-25. Synthèse de poly(borosilylcarbodiimides) par Weinmann[208].

Lors d'études ultérieures, les auteurs ont démontré la corrélation entre la teneur en azote des polymères précéramiques et la stabilité thermique des céramiques correspondantes. Ainsi, les céramiques à faibles taux d'azote n'ont présenté aucun signe de cristallisation avant 1800 °C alors que celles à taux plus importants cristallisaient avant 1600 °C[210].

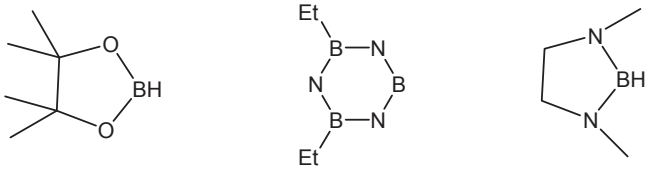
I.4.2. Les morphologies élaborées

Au même titre que l'ensemble des céramiques issues de la voie PDCs, la production de carbonitrures de bore et de silicium a tiré partie de l'important développement des techniques de mise en forme des polymères. Fibres, revêtements, matériaux denses et poreux issus de l'infiltration de préformes ont ainsi pu être produits[190].

I.4.2.1. Les fibres

Suite aux travaux initiaux de Takamizawa et *al.* qui avaient filé un mélange de polysilane et de borazine à l'état fondu[211], trois voies principales visant à la production de fibres Si/B/C/N ont été developpées.

Sneddon et *al.* ont synthétisé des polyborosilazanes possédant les propriétés rhéologiques et la stabilité thermique adaptées au filage à l'état fondu[196]. Ainsi, une gamme de polymères a été préparée à partir d'hydridopolysilazanes (HPZ) et de différents dérivés borane et borazine (pinacolborane (PIN), B-diethylborazine (DEB) et diméthyldiazoboracyclopentane (BCP-H)) (Figure I-26).



PIN-H DEB-H BCP-H

Figure I-26. Schéma PIN-H, DEB-H et BCP-H.

Jansen et *al.* ont décrit la synthèse d'un carbonitrure de bore et de silicium par pyrolyse d'un N-méthylpolyborosilazanes obtenu par aminolyse d'un monomère unique de formule chimique $Cl_3Si\text{-}NH\text{-}BCl_2$ (TADB) (Figure I-27)[200,212-214].

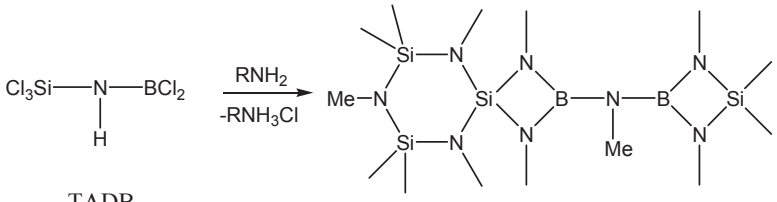


Figure I-27. Synthèse de N-méthylpolyborosilazanes par Jansen[200,212-214].

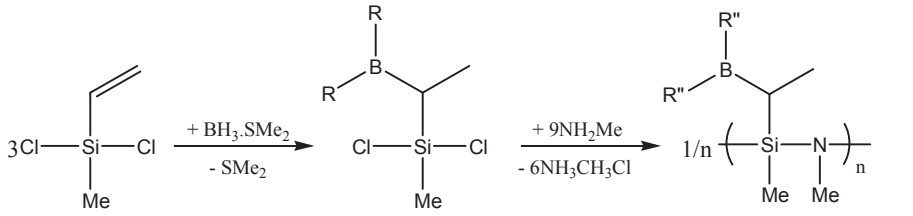
La structure chimique de ces polyborosilazanes a été adaptée afin que ces polymères soient fusibles et filables. Les fibres crues obtenues sont alors réticulées par $HSiCl_3$ puis pyrolysées à 1500 °C sous azote. Ces fibres céramiques Si/B/C/N montrent d'excellentes propriétés mécaniques (Tableau I-2) et peuvent être produites dans des longueurs excédant 200 m.

Tableau I-2. Caractéristiques et propriétés mécaniques de quelques fibres SiBCN.

Voies	Diamètre de fibres (mm)	Résistance à l'étirement (GPa)	Module de Young (GPa)	Température de cristallisation (°C)
Takamizawa[211]	11	3.0	250	1500
Sneddon[196]	30 - 40	non mentionnée	non mentionné	1600
Jansen[200,212-214]	8 - 15	3.0	non mentionné	1750
Bernard[215]	23	1.3	170	1700

Une route alternative à la synthèse de fibres céramiques Si/B/C/N a été développée par Riedel et *al.* (Figure I-24)[81]. Les fibres sont obtenues par filage du polyborosilazane de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ en solution dans du THF.

Afin d'ajuster les propriétés rhéologiques de ce polymère précéramique, notre groupe a proposé la synthèse d'un polymère ne contenant pas d'unité réactive Si-H et N-H[215]. Ainsi, un polyborosilazane de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ a été synthétisé par hydroboration du dichlorométhylvinylsilane et aminolyse ultérieure du chlorosilane modifié (Figure I-28).



[6]

Figure I-28. Synthèse de $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ [215].

Les groupes $Si(CH_3)$ et $N(CH_3)$ ont un impact important sur la cinétique de polymérisation en limitant l'évolution des réactions de condensation ce qui permet d'augmenter la capacité de mise en forme du polymère précéramique (solubilité et fusibilité). Les fibres crues issues de ce polymère sont alors rendues infusibles par réticulation sous ammoniac à 200 °C, puis, pyrolysées à 1400 °C sous azote pour obtenir les fibres céramiques Si/B/C/N amorphes.

La facilité de mise en forme des polymères précéramiques a ouvert la voie l'élaboration d'autres morphologies. Ainsi, Bill et *al.* ont décrit dès 1995 la préparation d'un substrat composé de fibres de carbone renforcées par du carbure de silicium revêtu d'un film céramique Si/B/C/N (Figure I-29.a)[216]. Le revêtement céramique a été réalisé par immersion du substrat dans un mélange composé du polyborosilazane proposé par Riedel et *al.* et d'un agent de remplissage (poudre Si) qui diminue la contraction pendant la pyrolyse. La Figure I-29.b montre l'analyse thermogravimétrique réalisée sur le substrat revêtu à 1400 °C sous air. Il apparaît clairement que le substrat revêtu n'est pas dégradé alors que les fibres de carbone sont calcinées.

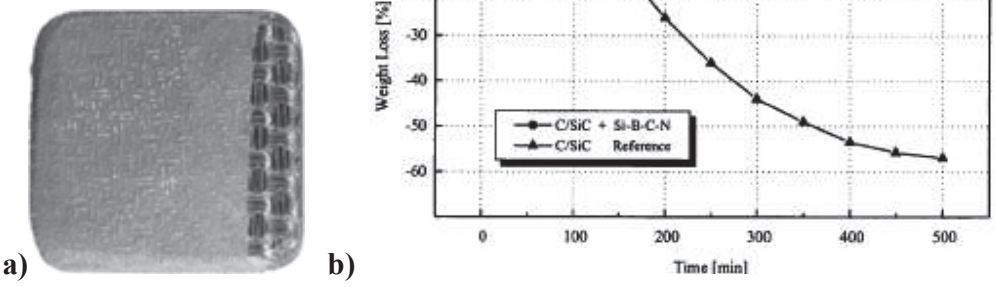
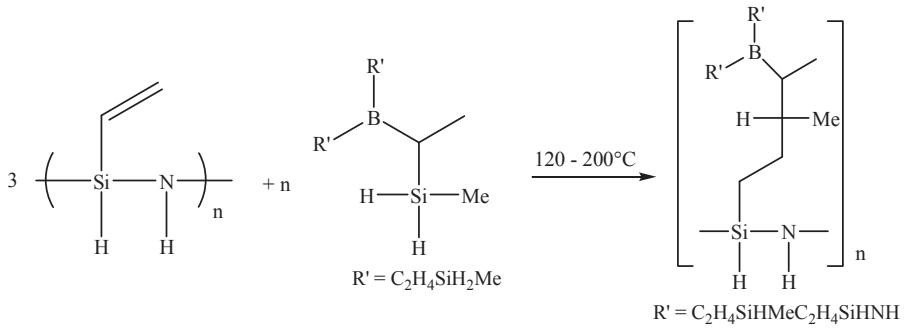


Figure I-29. a) Fibres de carbone renforcées par du carbure de silicium revêtues d'une céramique Si/B/C/N (solution de revêtement : 25 % dans du toluène + poudre Si) et b) Comportement à l'oxydation des fibres de carbone renforcées par du carbure de silicium (C/Si) sous air à avec et sans revêtement céramique Si/B/C/N[216].

En 2000, Weinmann et *al.* ont utilisé une technique de RTM (Resin Transfert Molding) pour fabriquer un composite où des fibres de carbone sont renforcées par une matrice céramique Si/B/C/N[205]. Dans ce procédé, un polyborosilazane [**9**] obtenu par hydrosilylation entre un oligovinylsilazane $[(H_2C{=}CH)SiH\text{-}NH]_n$ **[7]** et un tris(hydridosilylethyl)borane de formule générale $B(C_2H_4SiHR_1R_2)_3$ **[8]** est lentement injecté dans un moule contenant les fibres (Figure I-30).



[7] **[8]** **[9]**

Figure I-30. Synthèse des polyborosilazanes **[9]** à partir de l'oligovinylsilazane **[7]** et des tris(hydridosilyléthyl)boranes **[8]**[205]**.**

Lorsque l'imprégnation est réalisée, le moule est chauffé dans un bain d'huile afin de réticuler le polymère, puis, le composite cru est pyrolysé à 1400 °C sous argon. La Figure I-31 démontre que les fibres de carbone sont homogènement enrobées par la matrice céramique. Les auteurs ont déterminé une porosité d'environ 25 % pour ce composite alors qu'une porosité résiduelle de 6 % avait été déterminée pour l'équivalent céramique pur. Néanmoins, cette valeur peut être abaissée à moins de 15 % quand le procédé d'injection est répété trois fois.

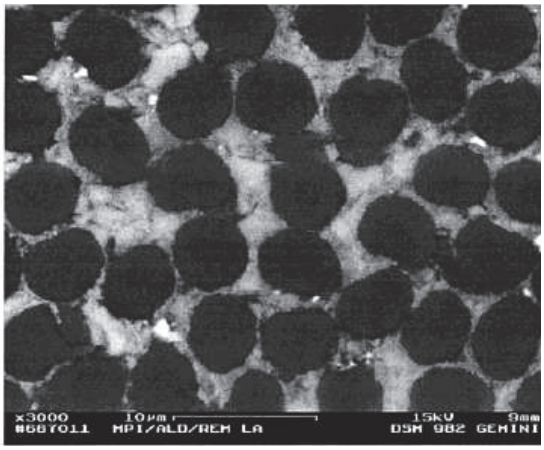


Figure I-31. Cliché de microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale du composite **[9]** (grossissement = 3000 x)[205].

I.4.2.2. Les pièces denses

La production de matériaux céramiques Si/B/C/N denses est également l'objet d'un important intérêt depuis deux décades. L'émission de gaz tels que H_2, NH_3 et CH_4 pendant la conversion d'un polymère en céramique engendre une porosité ouverte ne rendant pas l'élaboration de céramiques massives tout à fait triviale. Afin de réduire cette porosité résiduelle, la compaction de la poudre polymère a souvent été réalisée à haute température[217].

A ce jour, deux systèmes polymériques, $(B[C_2H_4\text{-}Si(CH_3)NH]_3)_n$ et $(B[C_2H_4\text{-}Si(H)NH]_3)_n$, ont été utilisés comme précurseurs pour l'élaboration de monolithes Si/B/C/N. Ce choix s'explique par des rendements céramiques élevés (respectivement de 62 et 88 %) afin de limiter l'émission gazeuse lors de la pyrolyse. Le protocole expérimental suivi est toujours le même. Les poudres polymériques sont dans un premier temps broyées puis tamisées afin d'obtenir des particules de taille généralement comprises entre 80 et 160 µm. Ces poudres sont alors chauffées dans une cellule en graphite à une température où les polymères se ramollissent mais ne fondent pas (150 – 350 °C ; optimisée suivant la distribution de taille de particules) et densifiées par application d'une pression uni-axiale de 48 MPa. Les pièces céramiques denses sont obtenues par pyrolyse sous argon pendant 2 h à 1300-1400 °C (Figure I-32).



Figure I-32. Céramique Si/B/C/N dense (après pyrolyse)[218].

Christ et *al.*, ainsi que Kumar et *al.*, ont observé des densités de 2.02 et 1.99 $g.cm^{-3}$ pour des pièces élaborées à partir des polymères précéramiques de formules chimiques respectives $(B[C_2H_4\text{-}Si(H)NH]_3)_n$ et $(B[C_2H_4\text{-}Si(CH_3)NH]_3)_n$ [218,219].

Un test de déformation réalisé à 1400 °C sous air (90-450 h) sur les pièces élaborées a permis d'étudier le comportement à l'oxydation de ces matériaux[220]. Une analyse en microscopie électronique à balayage (MEB) indique la présence d'une couche de passivation de type oxyde de 30 µm d'épaisseur à la surface des échantillons. Ces derniers présentant une large portion de porosité ouverte, une couche oxyde d'environ 2 µm d'épaisseur a également été trouvée dans les pores. Une analyse EDX montre que la teneur en oxygène diminue rapidement lorsque la distance depuis l'interface entre la couche oxyde et la phase matricielle augmente.

Une analyse porosimétrique des échantillons oxydés montre une augmentation de la porosité fermée durant le recuit à l'air à 1400 °C (Figure I-33). La porosité totale des échantillons avant le traitement thermique était d'environ 20 %. En raison de la formation de couches d'oxyde à l'intérieur des pores, la valeur de la porosité est réduite à 15 %. Le volume de la porosité fermée de la pièce pyrolysée (environ 2 % initialement) augmente jusqu'à une valeur saturante de 11 % après 10 h.

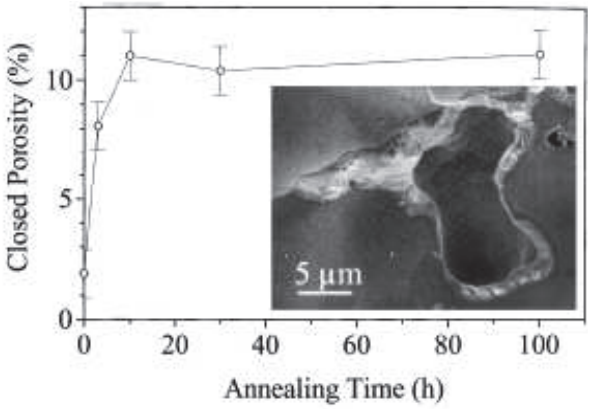


Figure I-33. Fermeture des pores ouverts suivant le temps de recuit à l'air à 1400 °C. L'insert montre un cliché de MEB d'une surface de fracture après 450 h de traitement[220].

Plusieurs études démontrent qu'un recuit mené sur les pièces à une température de 1800-1900 °C, à différentes pressions d'azote pendant une à trois heures permet d'augmenter la densification du monolithe et d'améliorer ses propriétés mécaniques[48,49,218-221].

I.4.2.3. Les poreux

A ce jour, peu de travaux ont été menés sur l'élaboration de carbonitrures de bore et de silicium poreux. Dans notre groupe et sur la base de notre expertise des fibres Si/B/C/N, un matériau Si/B/C/N *via* un procédé de nanomoulage a été préparé à partir d'un carbone mésoporeux CMK-3 comme template et d'un précurseur polymérique de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$[71]. Une pyrolyse adaptée permet d'obtenir un matériau amorphe de structure 2-D hexagonale possédant une surface spécifique de 600 $m^2.g^{-1}$ et un large volume poreux de 0.61 $cm^3.g^{-1}$. Le matériau mésoporeux final présente une excellente stabilité à l'air.

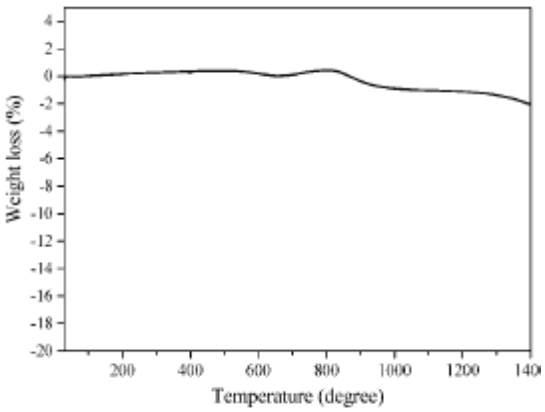


Figure I-34. Comportement à l'oxydation d'un matériau mésoporeux de formule empirique $Si_{3.0}B_{1.0}C_{4.2}N_{3.5}$ (rampe : 10 °C.min^{-1})[71].

Comme le montre la Figure I-34, seule une très faible perte de masse est observée lors d'un traitement à 1400 °C, rendant ainsi le matériau mésoporeux intéressant pour une utilisation en conditions sévères.

La voie PDCs offre une possibilité unique de réaliser une large gamme de céramiques possédant des formes complexes tout en contrôlant leurs propriétés. Cette stratégie est particulièrement adaptée au développement de céramiques poreuses ordonnées de type non-oxyde. Ce premier chapitre a été l'objet d'une description des différentes voies permettant la production de tels matériaux tout en soulignant les avantages et les inconvénients de chaque approche. Ce travail s'intéressera ainsi à la synthèse de céramiques de type carbure de silicium (SiC), carbonitrure de silicium et de bore (SiBCN) et carbonitrure de silicium et d'aluminium (SiAlCN) structurées à partir de ces connaissances fondamentales.

Dans un premier temps, l'objectif sera d'étudier le développement de monolithes SiBCN à porosité hiérarchisée par frittage flash. Une attention toute particulière sera apportée à l'élaboration des poudres céramiques mésoporeuses par nanomoulage, depuis la synthèse des précurseurs polymériques jusqu'à l'optimisation du procédé de réplication, en passant par l'analyse complète de la conversion polymère/céramique.

La deuxième partie de ce manuscrit sera dédiée à l'utilisation des propriétés d'auto-assemblage d'un copolymère tribloc commercial pour la synthèse de matériaux ordonnés de type carbure de

silicium. La définition précise des conditions de préparation et plus particulièrement l'élimination de l'agent structurant sera un point clé pour l'obtention de matériaux SiC structurés. Cette étude servira de base à l'élaboration de céramiques de compositions plus complexes comme la phase Si/B/C/N par exemple.

Le dernier chapitre tentera de prouver la polyvalence du procédé de nanomoulage avec, dans un premier temps, le développement de matériaux mésoporeux ordonnés Si/Al/C/N à partir d'un carbone mésoporeux. La stratégie sera ensuite étendue et différents types de moules de carbone (micro- et/ou mésoporeux, monolithique) seront utilisés pour la synthèse de répliques céramiques Si/B/C/N.

Chapitre II

L'approche « nanomoulage – frittage flash » pour l'élaboration de poudres mésoporeuses et monolithes a porosité hiérarchisée

Index

II.1. INTRODUCTION *69*

II.2. LES POLYMÈRES SI/B/C/N CONSIDÉRÉS, ÉTAPE 1 ..... *71*
II.2.1. Synthèse ***71***
II.2.1.1. L'hydroboration 72
II.2.1.2. L'aminolyse / ammonolyse 73
II.2.1.2.1. Polymère A (Aminolyse): 74
II.2.1.2.2. Polymère B (Ammonolyse): 76
II.2.2. Partie expérimentale ***78***
II.2.2.1. Synthèse de $B(C_2H_4SiCl_2CH_3)_3$ – **TDSB** 78
II.2.2.2. Synthèse de $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ – **Polymère A** 79
II.2.2.3. Synthèse de $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ – **Polymère B** 79

II.3. LE NANOMOULAGE, ÉTAPE 2 ..... *80*
II.3.1. Les moules ***80***
II.3.1.1. Silice mésoporeuse SBA-15 80
II.3.1.2. Carbone mésoporeux CMK-3 82
II.3.2. Le procédé de nanomoulage ***85***
II.3.3. Partie expérimentale ***86***
II.3.3.1. Préparation de la silice SBA-15 86
II.3.3.2. Préparation du carbone CMK-3 86

II.4. LA CONVERSION POLYMÈRE⟶CÉRAMIQUE, ÉTAPE 3 ..... *87*
II.4.1. Etude de la conversion céramique par ATG (sous azote) ***87***
II.4.2. Etude par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier ***93***
II.4.3. RMN solide sous ammoniac jusqu'à 200 °C puis sous azote jusqu'à 1000 °C ***95***

II.5. L'ÉLIMINATION DU MOULE « CARBONE » - ÉTAPE 4 ..... *101*
II.5.1. Stabilité du moule « carbone » ***101***
II.5.2. Elimination du template de carbone CMK-3 ..... ***102***
II.5.3. Caractérisation de la céramique mésoporeuse SiBCN-1 ..... ***102***

II.6. LE FRITTAGE SPS 107
II.6.1. Principe 107
II.6.2. SPS de poudres poreuses 109
II.6.3 SPS sur la poudre SiBCN-1 mésoporeuse 110
II.6.4. Caractérisation des monolithes 114

II.7. CONCLUSION 119

II.1. Introduction

Les matériaux mésoporeux sont aujourd'hui très largement utilisés comme filtres[222-225], supports de catalyse[226], systèmes de stockage d'hydrogène[227] et dans bien d'autres domaines. Parmi toutes les méthodes existantes, le nanomoulage, qui consiste à répliquer la structure d'un moule dit template à l'échelle nanométrique, a été très largement développé pour synthétiser de nombreux matériaux mésoporeux ordonnés et est bien adapté à la préparation de céramiques de type non-oxyde selon la voie PDCs[66,68,69]. Dans ce contexte, notre groupe a déjà proposé la synthèse d'une céramique mésoporeuse contenant les éléments silicium, bore, carbone et azote appelée carbonitrure de bore et de silicium (SiBCN). Elle a été élaborée par nanomoulage à partir d'un carbone mésoporeux de type CMK-3 et d'un polycarbosilazane modifié par du bore de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2)[71]. Nous avons démontré qu'une stratégie articulée autour d'une double imprégnation, d'une réticulation pré-pyrolyse suivie d'une élimination du template sous ammoniac permettait de générer une céramique majoritairement mésoporeuse de symétrie hexagonale possédant une importante surface spécifique, une étroite distribution de taille de pore et montrant une excellente stabilité à l'air. La première partie de ce chapitre s'intéressera donc à l'étude de la conversion de ce polymère en céramique, notamment par RMN solide, afin de mettre en avant les évolutions en termes de structures et d'environnement chimique ayant lieu lors de la pyrolyse.

Cependant, et afin de s'affranchir des problèmes d'homogénéité inhérents aux polymères à faibles rendements céramiques, l'utilisation d'un système polymérique de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) à plus haut rendement céramique et ne nécessitant pas d'étape de réticulation particulière s'avère plus avantageuse pour optimiser la cohésion du matériau au cours de sa préparation. Cette étude sera envisagée dans la seconde partie de ce chapitre. Des outils de caractérisation comme la diffraction des rayons X aux bas angles, l'adsorption/désorption d'azote et la microscopie électronique en transmission seront utilisés.

Dans la troisième partie de ce chapitre, l'intérêt d'une mise en forme des poudres céramiques mésoporeuses sera abordé. De nombreuses applications industrielles réclament aujourd'hui des matériaux poreux hiérarchisés, c'est-à-dire des matériaux pourvus d'un système de micro- et/ou

mésopores connectés à un réseau macroporeux. Chaque classe de pore apporte alors ses caractéristiques et permet au matériau poreux hiérarchisé de posséder des propriétés avancées par rapport à un matériau présentant une distribution de taille de pore monomodale. Un matériau poreux hiérarchisé permet, par exemple, l'échange liquide-solide *via* les plus petits pores (aussi responsables de l'importante surface spécifique) tandis que les plus gros tolèrent d'importants débits d'écoulement.

Le milieu industriel est également en quête de monolithes poreux de formes spécifiques (cylindres ou disques)[228-230], or, les matériaux à porosité hiérarchisée sont obtenus, la plupart du temps, sous forme de poudres[231], ce qui limite leurs potentielles applications en raison de difficultés de récupération et de problème de contamination[232]. Il est ainsi intéressant de développer des matériaux mésoporeux monolithiques mécaniquement stables et auto-supportés.
Le frittage flash (ou Spark Plasma Sintering) est une technique qui permet d'élaborer des pièces à plus basse température et plus rapidement par rapports aux méthodes classiques de frittage[233]. Elle est de plus en plus souvent mise en oeuvre pour résoudre des problèmes très délicats, y compris dans le domaine industriel. Ces avantages proviennent de la très grande vitesse de frittage qui évite le grossissement des grains et limite les réactions aux surfaces de grains. La troisième partie de ce chapitre décrira la mise en œuvre de cette technique pour développer des pièces à porosité hiérarchisée de carbonitrure de bore et de silicium par frittage flash.

II.2. Les polymères Si/B/C/N considérés, étape 1

La première étape liée à la préparation de céramique Si/B/C/N mésoporeuse est la synthèse des polymères précéramiques qui seront utilisés pour infiltrer le moule de carbone (*Nanomoulage, étape 2*). Le composite sera alors pyrolysé (*étape 3*) en un composite Si/B/C/N-moule qui sera traité sous atmosphère spécifique pour éliminer le moule (*étape 4*).

II.2.1. Synthèse

Les polyborosilazanes sont des polymères précéramiques qui conduisent par pyrolyse (ou décomposition thermique) à des céramiques autour du système Si/B/C/N. Dans ce chapitre, deux polyborosilazanes de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NR)_3]_n$ (R = CH_3 ou H ; C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) seront décrits et abrégés respectivement Polymère **A** et Polymère **B** par la suite (Figure II-1).

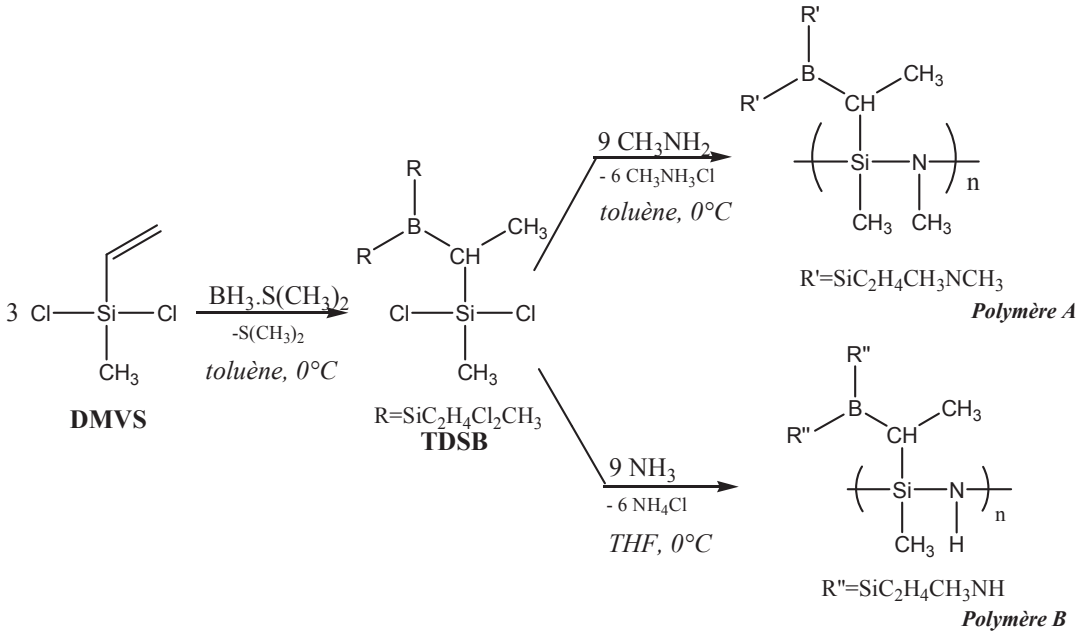


Figure II-1. Schéma réactionnel des systèmes polymériques **A** et **B**.

Leur synthèse est conforme à la voie monomère développée et définie par Riedel et *al.*[81]. L'hydroboration quantitative du dichlorométhylvinylsilane $CH=CH_2SiCl_2CH_3$ (**DMVS**) par le diméthylsulfite borane $BH_3.S(CH_3)_2$ conduit à la formation d'un monomère tris(dichlorométhylsilyléthyl)borane (**TDSB**) de formule chimique $B(C_2H_4SiCH_3Cl_2)_3$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) tandis qu'une aminolyse (méthylamine, CH_3NH_2) / ammonolyse (amidure de

lithium, $LiNH_2$) successive conduit au polyborosilazane de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NR)_3]_n$ (R= CH_3, H ; C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) réticulé *via* des ponts C-B-C.

II.2.1.1. L'hydroboration

L'hydroboration est l'addition *cis*- de diboranes ou borohydrures sur des liaisons multiples (en l'occurrence des oléfines) conduisant alors à des dérivés trialkylboranes. En milieu réactionnel, l'oléfine et le borane forment rapidement un complexe π qui évolue selon deux voies en formant un état de transition à quatre centres (mécanisme concerté) :

- Selon une orientation *anti-Markonikov* où le bore se lie avec le carbone le moins substitué pour donner le produit majoritaire (Figure II-2) ;

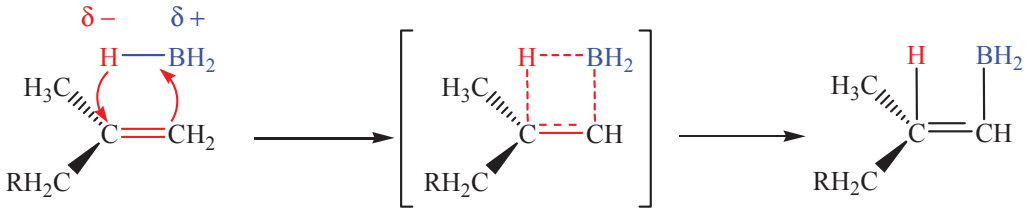


Figure II-2. Produit majoritaire de l'hydroboration d'un alcène asymétrique.

- Selon une orientation *Markonikov* où le bore se lie avec le carbone le plus substitué pour donner le produit minoritaire (Figure II-3).

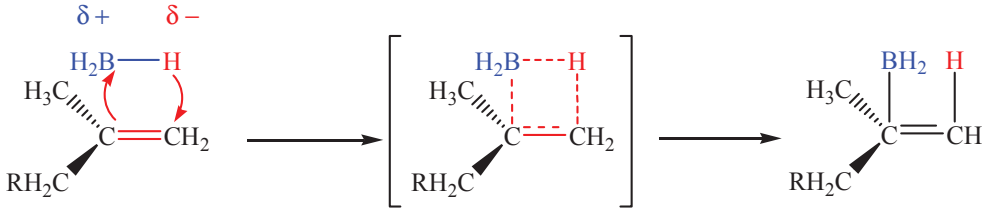


Figure II-3. Produit minoritaire de l'hydroboration d'un alcène asymétrique.

L'addition de l'atome de bore sur le carbone le moins substitué est justifiée pour une raison d'encombrement stérique, mais, l'importante régiosélectivité de l'hydroboration s'explique également par le mécanisme réactionnel. Celui-ci commence par l'interaction entre l'orbitale atomique 2p du carbone et l'orbitale atomique 2p du bore ; l'hydrogène transferré au carbone est lié au bore *via* une autre orbitale atomique (la sp^2 du bore) qui est orthogonale à l'orbitale 2p du bore. Dans l'état de transition, l'atome de carbone de la nouvelle liaison carbone-hydrogène porte une charge positive partielle sans formation d'ion carbénium. Par ailleurs, l'état de transition avec

le bore sur le carbone le moins substitué est favorisé énergétiquement car la charge positive partielle est plus stabilisée en raison d'une hyperconjugaison.

Dans notre cas, l'hydroboration est réalisée avec le diméthylsulfite borane $BH_3.S(CH_3)_2$ pour son coût matière peu élevé et également pour s'affranchir des problèmes de toxicité liés à l'utilisation de boranes. Contrairement au principe général qui consiste à additionner l'élément bore sur le carbone le moins substitué avec la plupart des agents d'hydroboration comme par exemple le 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN), l'hydroboration avec $BH_3.S(CH_3)_2$ n'est pas régiosélective et produit un mélange de deux structures moléculaires pour le TDSB à partir du DVMS (Figure II-4):

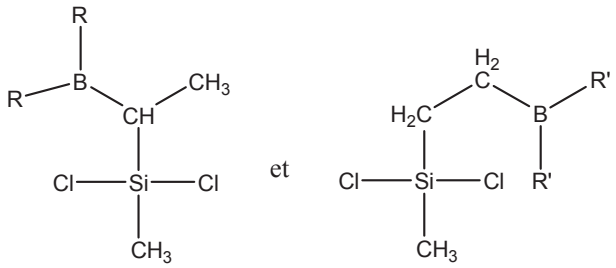


Figure II-4. Produits issus de la réaction entre le $BH_3.S(CH_3)_2$ et le DVMS ; C_2H_4 = $CHCH_3$ (R) et CH_2CH_2 (R') ; Rendement = 96 %.

II.2.1.2. L'aminolyse / ammonolyse

Dans le protocole donné par Riedel et *al.*[81], une ammonolyse avec l'ammoniac (NH_3) est réalisée à partir de l'intermédiaire TDSB. Lors de la synthèse de ce polymère, seule l'utilisation d'un excès d'ammoniac (NH_3:TDSB $\geq$ 9) permet de substituer la totalité des groupements Si-Cl présents dans le TDSB et de générer le chlorure d'ammonium comme sous-produit réactionnel. La quantité d'ammoniac introduite dans le système est suivie par la condensation de son excès dans le condenseur. Souvent, le manque de contrôle du ratio NH_3:TDSB affecte la reproductibilité de synthèse et par conséquent les propriétés du polyborosilazane ainsi que son rendement céramique. Dans ce contexte, nous avons récemment mis en place un protocole de synthèse qui consiste à utiliser l'amidure de lithium ($LiNH_2$), produit solide, à la place de l'ammoniac. Ainsi, le rapport molaire $LiNH_2$:TDSB est facilement contrôlable. Il est fixé à 6 selon la réaction suivante (**Eq. (1)**)[65] :

$$\text{TDSB} + 6\ LiNH_2 \rightarrow \text{Polymère } \mathbf{B} + 6\ LiCl \qquad \mathbf{(1)}$$

II.2.1.2.1. Polymère A (Aminolyse):

La synthèse du polymère **A** a été menée selon le protocole défini par notre groupe[215]. L'aminolyse du TDSB en solution dans le THF par condensation de la méthylamine CH_3NH_2 à la température de l'air liquide suivie de son addition à 0 °C sur le TDSB forme le polyborosilazane de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ avec C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2 (Polymère **A**). L'addition de méthylamine dans la solution de précurseur provoque la substitution des atomes de chlore du TDSB par des unités $N(H)CH_3$ tandis que des réactions de condensation forment le polymère final selon la réaction suivante (**Eq. (2)**):

$$TDSB + 9\ CH_3NH_2 \rightarrow \text{Polymère } \mathbf{A} + 6\ CH_3NH_2.HCl \qquad \mathbf{(2)}$$

Afin de substituer totalement les atomes de chlore du TDSB, 6 équivalents de méthylamine sont nécessaires et génèrent de l'acide chlorhydrique HCl comme sous-produit réactionnel. Afin d'éviter la présence d'un tel composé, un excès d'agent liant est généralement introduit lors de l'aminolyse pour lier HCl et former le sel correspondant. Dans ce cas, 9 équivalents de méthylamine sont utilisés et le sel est éliminé par filtration avant la distillation du solvant. Contrairement à l'ammoniac, la méthylamine condensée dans l'air liquide peut être pesée avant d'être introduite dans le milieu réactionnel. Ceci permet de contrôler avec beaucoup d'exactitude la quantité de réactif et permet une bonne reproductibilité. Le polymère **A** a été obtenu avec un rendement de 91 %. Ce polymère de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) a fait l'objet d'une étude dans le cadre de la thèse de Laura Gottardo (soutenue le 10 novembre 2009). Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des noyaux ^{11}B, ^{13}C et ^{29}Si ainsi que son spectre InfraRouge à Transformée de Fourrier (IRTF) sont présentés dans ce manuscrit et rappelés ici[234].

La Figure II-5 décrit le spectre RMN MAS ^{11}B du polymère **A**.

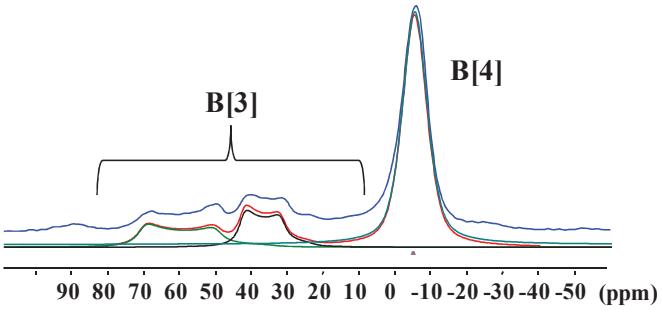


Figure II-5. Spectres RMN MAS ^{11}B du polymère A.

Le spectre RMN MAS ^{11}B du polymère **A** présente un signal étroit à -10 ppm et une superposition relativement large de signaux entre 70 et 10 ppm. Conformément à la structure du polymère **A** (Figure II-1), un environnement trigonal de type BC_3 est attendu. Néanmoins, le spectre indique une importante hétérogénéité autour du noyau de bore. En effet, des coordinations trigonales et tétragonales sont identifiées comme fréquemment pour les polyborosilazanes[235]. Le signal à -10 ppm est caractéristique d'un bore tétracoordiné, tandis que les deux autres principaux signaux à 76 et 46 ppm peuvent être attribués à des environnements BC_3 et BCN_2. La présence de sites BC_2N (généralement observés entre 44 et 59 ppm) ne peut pas être exclue, mais elle n'est pas distinguable en raison de la faible intensité des signaux relatifs aux unités de bore tri-coordiné. Des entités de type $BC_{4-x}N_x$ ont ainsi probablement été formées pendant la synthèse.

Le spectre RMN ^{29}Si du polymère **A** donné en Figure II-6 présente un large signal autour de 0 ppm correspondant à un environnement C-Si$(CH_3)(NCH_3)_2$, conformément à sa structure.

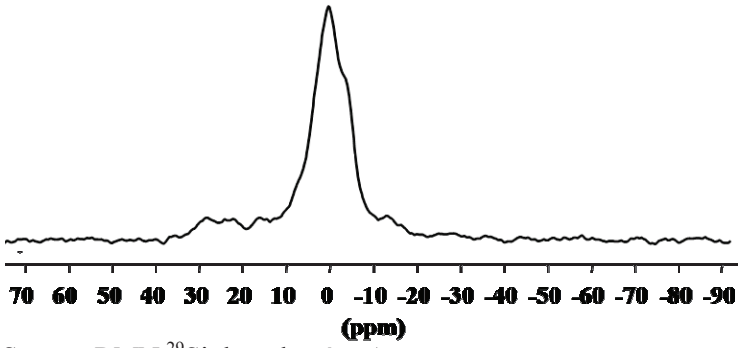


Figure II-6. Spectre RMN ^{29}Si du polymère **A.**

Par ailleurs, le spectre permet également d'identifier la présence d'environnements de type SiC_3N (19.6 et 11.3 ppm) et $SiCN_3$ (-17 ppm).

Le spectre RMN MAS ^{13}C du polymère **A** est donné en Figure II-7.

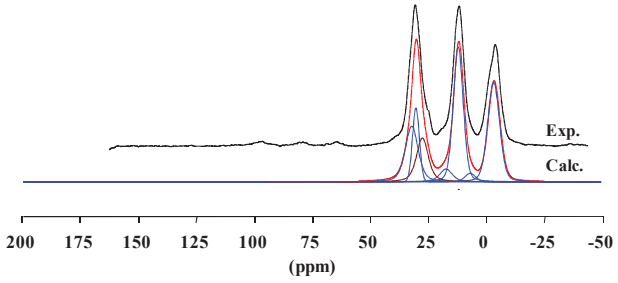


Figure II-7. Spectre RMN MAS ^{13}C du polymère **A**.

Le spectre enregistré pour le polymère **A** montre trois signaux principaux centrés sur 30, 10 et -2 ppm correspondant respectivement à des environnements N-CH_3, SiC_2H_4B et Si-CH_3[235,236].

*II.2.1.2.2. Polymère **B** (Ammonolyse):*

L'amidure de lithium $LiNH_2$ est un composé solide soluble dans le diéthyléther. Il permet de contrôler la quantité (6 équivalents) à introduire dans la solution de TDSB pour substituer les six atomes de chlore tout en formant un précipité inerte de chlorure de lithium LiCl. Le polymère **B** est obtenu avec un rendement de 80 %. Dans la prochaine partie, le polymère **B** obtenu sera caractérisé par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) en phase solide des noyaux ^{11}B, ^{13}C et ^{29}Si, spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Il est comparé à son analogue (abrégé Polymère **B'** par la suite) obtenu par ammonolyse (avec l'ammoniac) du TDSB décrit par Riedel et *al.*[81] afin de vérifier si la voie de synthèse que nous avons mise en œuvre permet d'aboutir au même polymère.

Tout comme le polymère **A** et conformément à la structure du polymère proposée (Figure II-1), la présence d'un environnement de coordination de type $\underline{B}C_3$ est attendue en RMN du ^{11}B. Néanmoins, le spectre expérimental (Figure II-8) reflète une hétérogénéité dans l'environnement chimique du noyau de bore : les coordinations tétrahédrales et trigonales sont présentes comme cela est souvent observé pour ce type de polyborosilazanes[235-237]. Le spectre présente un faible signal autour de -5 ppm caractéristique d'un environnement tétragonal (sites B[4]) tandis que la prédominance de sites B[3] suggère une distribution d'environnements de type BC_xN_{3-x} pouvant être attribués à des unités $\underline{B}C_3$, $\underline{B}CN_2$ et $\underline{B}C_2N$. Les spectres ^{11}B MAS des polymères **B** et **B'** sont relativement similaires même si **B'** semble posséder une plus faible proportion d'unités $\underline{B}C_3$.

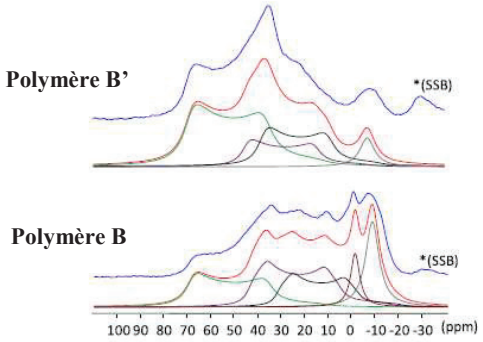


Figure II-8. Spectre RMN MAS ^{11}B des polymères **B** et **B'** enregistrés à 9.4 T (* indiquent des **spinning sidebands**).

Les spectres RMN MAS CP ^{13}C des polymères **B** et **B'** donnés en Figure II-9.a montrent deux signaux principaux à 2 et 12 ppm attribuables respectivement à un motif Si-CH_3 et à un groupe méthyle lié à un groupement CH. Par ailleurs, le signal identifiable à 30 ppm est attribuable à un groupe CH_2 et indique la présence de deux unités structurales >CH-CH_3 et –CH_2-CH_2-. Ainsi, les signaux correspondants aux unités $Si(CH_3)(NH)_2$, Si–CH(B)–CH_3 et Si–CH_2–CH_2–B peuvent ainsi être identifiés pour les deux échantillons. La présence de signaux relatifs aux unités structurales –$CHCH_3$ et –CH_2CH_2 confirme le manque de régiosélectivité de la réaction d'hydroboration précédente. Le spectre RMN MAS ^{29}Si (Figure II-9.b) des polymères **B** et **B'** montre un large signal centré sur –5 ppm correspondant à $Si(CH_3)(NH)_2$ en accord avec de précédentes observations[235].

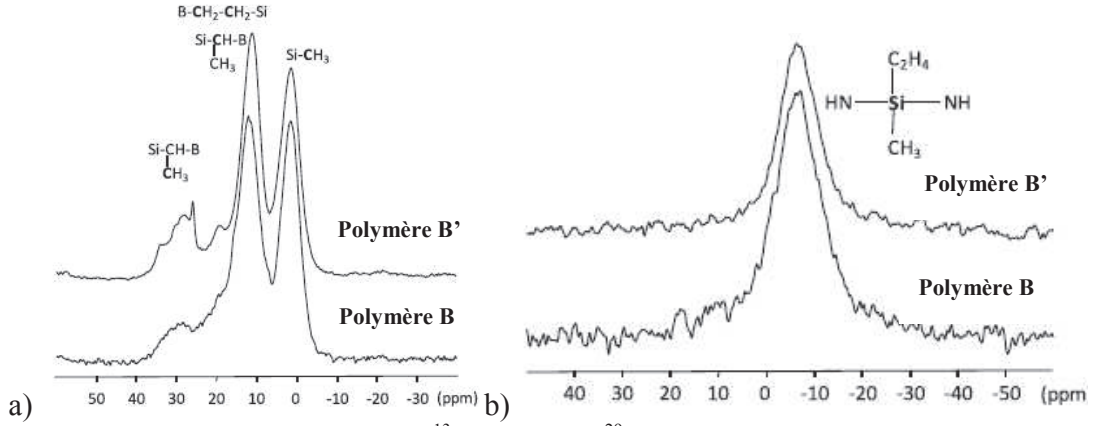


Figure II-9. Spectres RMN a) CP MAS ^{13}C et b) MAS ^{29}Si des polymères **B** et **B'**.

En conséquence, l'environnement chimique du polymère **B** est comparable à celui du polymère **B'**, confirmant l'intérêt de $LiNH_2$ comme candidat à la substitution de l'ammoniac pour la synthèse du polyborosilazane de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2). Ceci est confirmé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). En effet, les spectres IR-TF des polymères **B** et **B'** présentent les mêmes bandes de vibration et corroborent les précédentes observations (Figure II-10). En particulier, l'élongation de la liaison N-H (3379 cm^{-1}) est observable, tout comme la bande de déformation de Si-CH_3 (1254 cm^{-1}) alors qu'aucun signal relatif à la liaison Si-Cl n'est détecté, démontrant la bonne réactivité du TDSB vis-à-vis de $LiNH_2$.

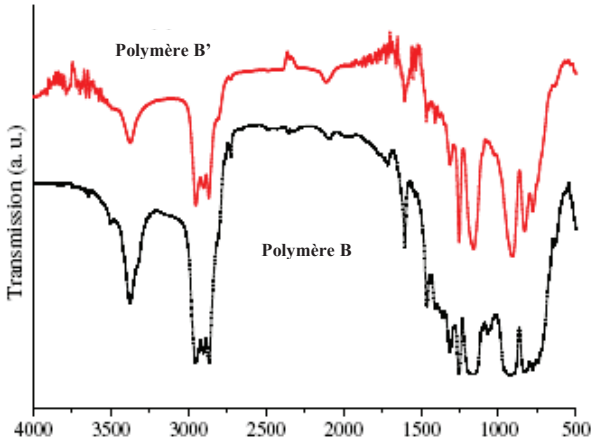


Figure II-10. Spectre IR-TF des polymères **B** et **B'**.

Une analyse élémentaire a finalement permis d'attribuer au polymère **B** une formule empirique de $Si_{3.0}B_{1.1}C_{10.6}N_{3.0}H_{26.6}$ (la teneur en oxygène étant inférieure à 2 wt%, elle a été omise dans le calcul) proche de celle du polymère **B'** ($Si_{3.0}B_{1.1}C_{10.5}N_{3.0}H_{25.5}$) et de la formule théorique ($Si_{3.0}B_{1.0}C_{9.0}N_{3.0}H_{24.0}$).

Ainsi, nous avons pu démontrer que la voie de synthèse utilisant l'amidure de lithium permet d'aboutir à un polyborosilazane de structure identique à celui publié par Riedel et *al.*[81]. Cette approche est plus simple et permet un meilleur contrôle de l'homogénéité structurale du polymère précéramique.

II.2.2. Partie expérimentale

II.2.2.1. Synthèse de $B(C_2H_4SiCl_2CH_3)_3$ – **TDSB**

149.8 g (1.062 mol) de $SiCl_2ViCH_3$ sont dilués dans 1L de toluène dans un Schlenk à trois cols équipé d'une ampoule de coulée. 180 mL (0.360 mol) de $BH_3.SMe_2$ (2M dans du toluène, Aldrich) sont ajoutés goutte à goutte à la solution refroidie à 0 °C. Une fois l'addition terminée, le système est porté naturellement à température ambiante et agité pendant trois jours.

Un liquide visqueux incolore (139.1 g ; 90 % de rendement) est obtenu après évaporation du solvant à 10^{-2} mbar.

IRTF (KBr/cm^{-1}) : νas CH-CH_3 2967-2872 ; νas (C−) CH_3 1458 ; νs (C−CH_3)1337 ; Si-CH_3 1260-1225, ν C−B−C 1091 ; CH_3 9321 ; Si-Cl_2 534.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 7,26ppm): C**H**-CH_3 2.06; Si-C**H**-CH_3 1.5; Si-C**H**$_2$-CH_2- 1.36; Si-C**H**$_3$ 0.88

II.2.2.2. Synthèse de $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ – **Polymère A**

50.0 g (0.114 mol) de **TDSB** sont dissous dans 600 mL de toluène dans un Schlenk à trois cols équipé d'une ampoule de coulée. 35.53 g (1.144 mol) de CH_3NH_2 (75781 – pureté > 99% Fluka) sont ajoutés lentement à la solution refroidie à 0 °C. Une fois l'addition terminée, le système est porté à température ambiante et agité pendant trois jours. Les coproduits sont séparés par filtration sur Celite afin d'obtenir une solution transparente. Une poudre blanche (26.3 g ; 80 % de rendement) est obtenue après évaporation du solvant à 10^{-2} mbar.

IRTF (KBr/cm^{-1}) : NH-NCH_3 3425-3235 ; νas SiC-H 2967-2872 ; δ NC-H 2800 ; N-H de $NHCH_3$ 1596 ; δas =NCH_3 1460 ; δ $SiCH_3$ 1260-1225 ; δ C-B-C 1181-1091 ; N-Si-N 913-870.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 7,26ppm) : N-C**H**$_3$ 2,7-2,04 ; CH_3CHB Si-C**H-**CH_3-B, Si-C**H**$_2$-CH_2-B 1,28-0,76 ; SiC**H**$_3$ 0,2.

II.2.2.3. Synthèse de $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ – **Polymère B**

12.0 g (0.470 mol) de $LiNH_2$ (poudre à 95 % - Aldrich) sont dissous dans 600 mL de diéthyléther dans un Schlenk à trois cols équipé d'une ampoule de coulée. 31.627 g (0.072 mol) de $B(C_2H_4SiCH_3Cl_2)_3$ sont ajoutés goutte à goutte à la solution refroidie à 0 °C. Une fois l'addition terminée, le système est porté à température ambiante et agité pendant trois jours. Les coproduits sont séparés par filtration sur Celite afin d'obtenir une solution transparente.

Une poudre blanche (17.852 g ; 91 % de rendement) est obtenue après évaporation du solvant.

IRTF (KBr/cm^{-1}) : ν N-H 3375 ; ν CH_3 2953 ; ν CH_2 2902 ; ν CH 2896 ; NC-H 2725 ; δ N-H 1602 ; δ N-CH_3 1458 ; B-N 1315 ; δ Si-CH_3 1247 ; C-B-C 1163 ; N-Si-N 910

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 7,26ppm) : $SiCH_3$ 0, $SiCH_2CH_2B$ et CH_3CHB 1.72-1,09 (massif très large), NH 3.32

RMN (solide) ^{11}B (ppm) : gamme 70/35 ppm superposition des signaux correspondants à **B**-$CHCH_3$-Si, **B**-CH_2CH_2-Si, **B**C_2N ; -8 ppm NH_2NCH_3-**B**-$(CHCH_3Si)_2$

^{13}C (ppm) : 3 ppm Si(**C**H_3)$(NH)_2$, 12ppm superposition de Si**C**HCH_3B, Si**C**H_2CH_2B, $SiCH_2$**C**H_2B

^{29}Si (ppm): -12 ppm C-**Si**$(CH_3)(NH)_2$

Analyse élémentaire (% massique) : Si 28.22% ; B 3.99%, C 29.32%, N 5.58%, H 5.95%

Composition : $Si_3B_{1.11}C_{7.29}N_{1.19}H_{17.63}$

II.3. Le nanomoulage, étape 2

Les essais conduits sur le polymère **A** ont montré que l'élaboration de céramiques mésoporeuses *via* un procédé de nanomoulage comportait plusieurs étapes importantes. En particulier, le nombre de cycles d'imprégnation et le rapport massique polymère/solvant/moule sont deux paramètres qui conditionnent l'obtention d'une porosité homogène. La conversion du polymère nanoconfiné dans la porosité du moule en céramique doit ensuite être maîtrisée. Ceci dépend des propriétés physico-chimiques du polymère qui influent sur le rendement céramique de ce dernier. Cette partie proposera la description du procédé de nanomoulage avec le polymère **B** en se référant aux essais conduits sur le polymère **A**.

II.3.1. Les moules

II.3.1.1. Silice mésoporeuse SBA-15

La silice mésoporeuse SBA-15 est le moule de départ qui a été utilisé dans notre étude. Elle est préparée par synthèse hydrothermale selon le protocole décrit par Zhao et *al*. [238]. La Figure II-8 représente le diagramme de diffraction des rayons X aux bas angles (DRX-BA) d'une silice SBA-15 vieillie à 90 °C.

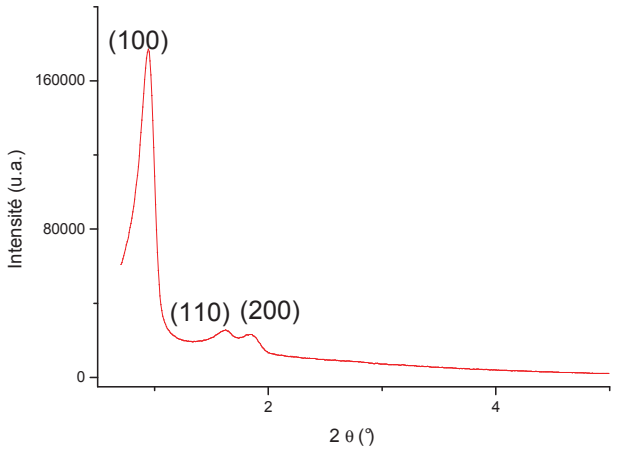


Figure II-8. DRX-BA de la silice **SBA-15**.

La distribution des pores d'une silice SBA-15 est ordonnée selon une symétrie hexagonale appartenant au groupe d'espace *p6mm*[22]. Les valeurs des distances inter-réticulaires relatives aux trois pics de diffraction sont dans les rapports 1, $3^{1/2}$ et 2 (Tableau II-1). Les données expérimentales sont conformes à celles décrites dans la littérature[24,25,239].

Tableau II-1. Caractérisation texturale de la silice **SBA-15** d'après la diffraction de rayon X.

Silice	2θ (°)	Indexation (hkl)	d_{hkl} (nm)	a (nm)
SBA-15	0.94	(100)	9.4	10.9

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote et la distribution de taille de pore (calculée selon la méthode BJH) de la silice SBA-15 sont données sur la Figure II-9. L'isotherme de type IV, caractéristique d'un solide mésoporeux présente une hystérésis de type H_1 ce qui traduit une forme de pore cylindrique[240]. Une seconde boucle d'hystérésis, à une pression relation $P/P_0 = 0.9$, peut être attribuée à une porosité inter-particulaire.

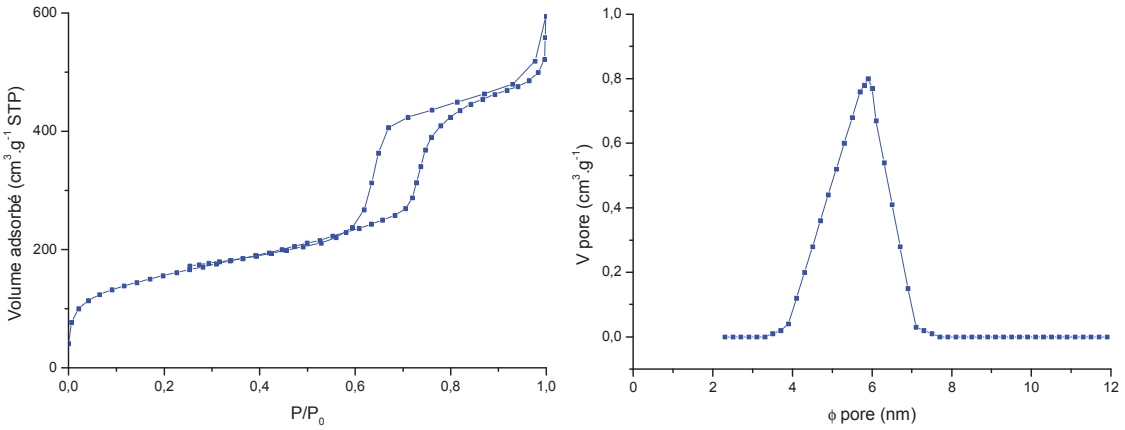


Figure II-9. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote et distribution de taille de pore d'une silice **SBA-15**.

Par ailleurs, la silice présente une distribution de taille de pore étroite resserrée autour de 6.5 nm. Ses caractéristiques texturales sont présentées dans le Tableau II-2 :

Tableau II-2. Caractéristiques texturales de la silice **SBA-15**. V_{micro} calculé selon la méthode de Dubinin-Stoeckli.

Silice	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre pore (nm) – Epaisseur paroi	V_{poreux} ($cm^3.g^{-1}$) – V_{micro}
SBA-15	745	6.5 - (4.4)	1.09 - (0.17)

La silice SBA-15 a été étudiée par microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB). La Figure II-10 représente les clichés MET et MEB de SBA-15.

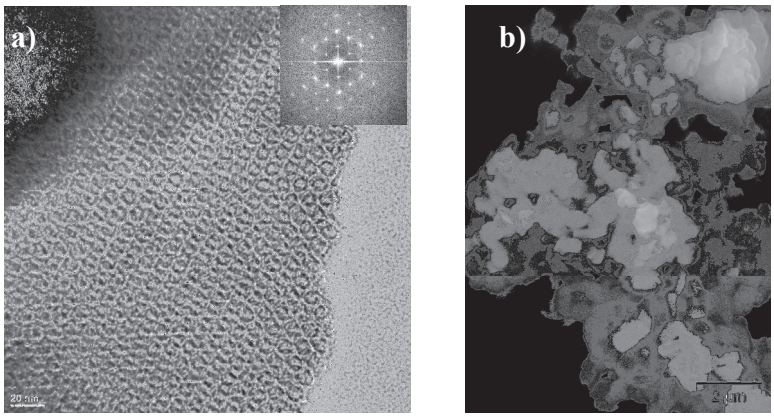


Figure II-10. Clichés a) MET et b) MEB d'une silice **SBA-15**.

La silice SBA-15 présente des canaux organisés selon une symétrie hexagonale (Figure II-10.a). Les rangées de canaux observées selon la direction [100] sont distantes de 9.3 nm[238]. Le paramètre de maille peut ainsi être mesuré à 10.7 nm. Ceci confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X aux bas angles. Sur le cliché MEB (Figure II-10.b), nous distinguons des grains de taille uniforme d'environ 1 µm x 1 µm avec une forme hexagonale.

La silice mésoporeuse présente le désavantage d'être peu stable dans les domaines de température appliqués pour convertir les polymères précéramiques en céramiques. Dans ce contexte, un intermédiaire « carboné » connu sous le nom générique de CMK-3 sera préparé.

II.3.1.2. Carbone mésoporeux CMK-3

Le carbone hexagonal CMK-3 a été préparé selon le mode opératoire décrit par Jun et *al*.[241] par un procédé de nanomoulage à partir de la silice SBA-15 décrite précédemment. La DRX-BA du carbone CMK-3 est présentée en Figure II-11 tandis que le Tableau II-3 rassemble ses caractéristiques structurales.

Trois pics de diffraction mettent en évidence l'organisation de la mésostructure du carbone hexagonal CMK-3. Ils correspondent à des distances inter-réticulaires dont les valeurs sont dans les rapports 1, $3^{1/2}$, 2.

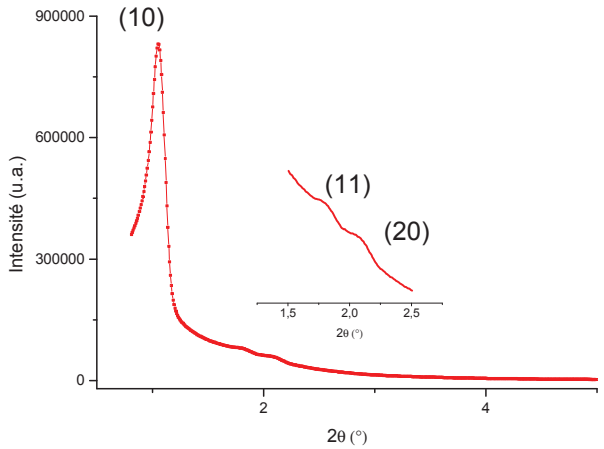


Figure II-11. DRX-BA du carbone **CMK-3**.

La structure mésoporeuse du carbone CMK-3 est identique à celle de la silice SBA-15. Il s'agit d'une structure hexagonale bidimensionnelle, du groupe de symétrie spatiale *p6mm*[241].

Tableau II.3. Caractéristiques texturales du carbone **CMK-3** d'après la DRX-BA.

Carbone	2θ (°)	Indexation (hkl)	d_{hkl} (nm)	a (nm)
CMK-3	1.05	(100)	8.5	9.8

Les données sont en accord avec celles trouvées dans la littérature[24,242]. Le paramètre de maille diminue de la silice au carbone dérivé de celle-ci sous l'effet du traitement thermique à 900 °C appliqué pour élaborer le carbone.

La Figure II-12 représente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote et la distribution de taille de pore du carbone CMK-3.

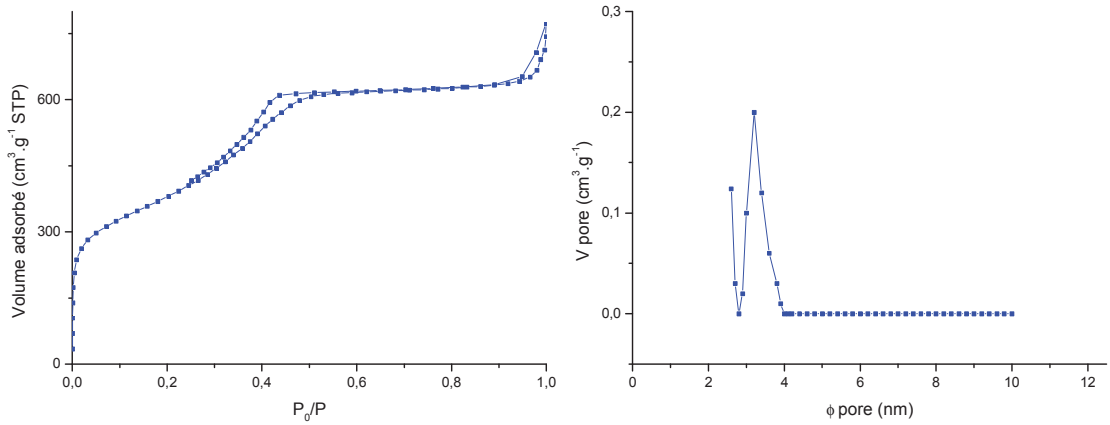


Figure II-12. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote et distribution de taille de pore d'un carbone **CMK-3**.

L'isotherme du carbone CMK-3 est de type IV avec une boucle d'hystérésis caractéristique de matériaux mésoporeux. La forme de la boucle d'hystérésis est de type H_2, propre aux adsorbants ayant des mésopores en intercommunication. Comme pour la silice de type SBA-15, une seconde boucle d'hystérésis, pouvant être attribuée à une porosité interparticulaire, est observée à une pression relation $P/P_0 = 0.9$. La distribution de la taille de pores du carbone CMK-3 est assez étroite et resserrée sur 3.5 nm.

Les caractéristiques texturales sont portées dans le Tableau II-4. L'épaisseur des parois pour le carbone CMK-3 est calculée en utilisant la distance inter-réticulaire d_{100} et le diamètre des pores selon la méthode BJH.

Tableau II-4. Propriétés texturales du carbone **CMK-3**. V_{micro} calculé selon la méthode de Dubinin-Stoeckli.

Carbone	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre pore (nm)	$V_{méso}$ ($cm^3.g^{-1}$) - V_{micro}
CMK-3	1355	3.5	1.00 - (0.42)

En accord avec le paramètre de maille (9.8 nm) et le diamètre des mésopores (3.5 nm), un diamètre de tige d'environ 6.3 nm peut être calculé pour le carbone CMK-3. Ce résultat est en accord avec la taille de pore du template de silice SBA-15 (6.5 nm).

Le carbone CMK-3 a été observé en microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB). La Figure II-13 représente les clichés TEM et MEB du carbone CMK-3.

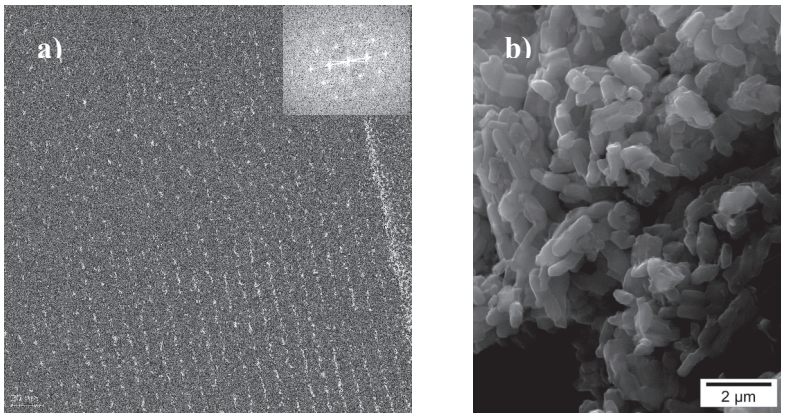


Figure II-13. Clichés a) MET et b) MEB d'un carbone **CMK-3**.

Le cliché MET du carbone CMK-3 et la diffraction FFT correspondante (Figure II.13.a) permettent de retrouver la structure bidimensionnelle hexagonale déduite par DRX-BA pour ce matériau. La distance de répétition calculée à partir de ce cliché est d'environ 10.1 nm ; cette valeur est relativement en accord avec la mesure par diffraction des rayons X (a = 9.8 nm)[241,243].
Le cliché MEB montre que le carbone mésoporeux CMK-3 conserve la morphologie des grains de silice.

II.3.2. Le procédé de nanomoulage

Les polymères **A** et **B** sont solubles dans le tétrahydrofurane (THF). Ils peuvent donc infiltrer en phase liquide le moule de carbone de type CMK-3 préalablement séché sous vide (10^{-2} mmbar) à 150 °C pendant 4 h. Les polymères précéramiques étant sensibles à l'air et l'humidité, cette étape permet de s'affranchir de la présence d'eau confinée dans la structure poreuse du CMK-3. Afin de générer des matériaux poreux homogènes, la concentration de polymère dans le solvant ainsi que le rapport massique polymère : moule sont deux paramètres fondamentaux.
A titre d'illustration, 0.6 g de polymère **B** dissout dans 3 mL de THF doivent être ajoutés à 1.00 g de carbone CMK-3 sous légère agitation pour optimiser l'infiltration du CMK-3. Le mélange obtenu est agité pendant deux jours puis chauffé à 40 °C sous vide pendant 4 heures pour éliminer lentement le solvant. La poudre est ensuite introduite dans une boîte à gants connectée à un four de traitement thermique puis pyrolysée sous azote (0.039 $m.s^{-1}$) à 1000 °C (1 $°C.min^{-1}$) pendant 2 heures. Le composite obtenu est alors soumis à une deuxième imprégnation. Dans des conditions optimales, 0.4 g de polymère **B** dissout dans 2 mL de THF est ajouté sous agitation au composite préalablement séché sous vide (10^{-2} mmbar) à 150 °C pendant 4 h. Le mélange est à nouveau agité pendant deux jours puis chauffé à 40 °C sous vide pendant 4 heures. La poudre est ensuite pyrolysée sous azote (0.039 $m.s^{-1}$) à 1000 °C (1 $°C.min^{-1}$) pendant 2 heures. Après la double infiltration et le procédé de conversion polymère→céramique, le composite subit un traitement thermique final sous ammoniac à 1000 °C pendant 5 heures pour éliminer le moule CMK-3 et générer le matériau **SiBCN-1** mésoporeux.

En respectant ces conditions, la céramique **SiBCN-1** générée présente une importante mésoporosité ordonnée. Sa caractérisation complète sera présentée dans la partie § II.5.3. « Caractérisation de la céramique mésoporeuse SiBCN-1 ».

II.3.3. Partie expérimentale

II.3.3.1. Préparation de la silice SBA-15

Dans une procédure typique, 32.0 g de copolymère tribloc P123 sont dissous dans un mélange composé de 960.0 g d'acide chlorhydrique (35 wt%) et de 120.0 g d'eau. Le système est maintenu sous agitation pendant 4 heures à 35 °C. 68.00 g de TEOS sont ajoutés au mélange sous agitation. L'ensemble est chauffé pendant 72 heures à 35 °C sous agitation, puis porté à 90 °C pendant 72 heures sans agitation. Le mélange est filtré sur fritté puis rincé plusieurs fois à l'eau et séché à température ambiante pendant 24 heures. La calcination du produit sous air à 500 °C pendant 6 heures génère la silice mésoporeuse.

II.3.3.2. Préparation du carbone CMK-3

Dans une procédure typique, 5.00 g de SBA-15 sont séchés sous vide à 150 °C pendant 4 h puis portés à température ambiante. 6.25 g de sucrose sont ajoutés à un mélange de 25.00 g d'eau et 0.70 g de H_2SO_4 (95-97 wt%) sous agitation. Après dissolution complète du sucrose, la silice SBA-15 est ajoutée à la solution et l'ensemble est agité vigoureusement. Le mélange visqueux obtenu est agité pendant deux jours puis chauffé dans un four à 100 et 160 °C pendant 6 h à chaque fois. La poudre est ensuite ajoutée à un mélange composé de 4.00 g de sucrose, 25.00 g d'eau et 0.45 g de H_2SO_4 (95-97 wt%). Après un second traitement à 100 et 160 °C pendant 6 h, une carbonisation est menée sous vide à 900 °C (1 °C.min^{-1}) avec 3 h de palier à cette température. Un traitement du composite dans une solution d'acide fluorhydrique suivi d'un lavage à l'eau déionisée et à l'éthanol puis un séchage à 120 °C génère 2.30 g de carbone mésoporeux CMK-3.

II.4. La conversion polymère→céramique, étape 3

L'obtention d'une mésoporosité homogène et ordonnée est, comme déjà décrit, liée aux propriétés physico-chimiques du polymère qui influent sur l'étape de pyrolyse, *e.g.* la conversion du polymère en céramique. En effet, un faible taux de réticulation implique une dépolymérisation du polymère pendant la pyrolyse et conduit donc à la libération d'espèces volatiles de faibles masses molaires (*e.g.* oligomères). Ceci génère l'apparition de macropores. La chimie impliquée pendant cette étape doit inclure une séquence complexe de changements structuraux et chimiques basée sur des réarrangements moléculaires et l'évolution d'espèces gazeuses qui vont créer le matériau dans la composition et la forme souhaitées.

Par conséquent, il est essentiel de contrôler la structure moléculaire des polymères et son évolution au cours de la pyrolyse. Une étude détaillée de la conversion polymère→céramique du polymère **A** sera présentée dans cette partie. L'identification des réactions chimiques est faite à partir de la chimie du polymère en mettant en œuvre une analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse et à la chromatographie en phase gazeuse, la RMN solide et la spectroscopie infrarouge.

II.4.1. Etude de la conversion céramique par ATG (sous azote)

La conversion du polymère **A** en céramique a été analysée par ATG en couplage d'un système de chromatographie en phase gaz et spectroscopie de masse (CG/SM) de la température ambiante à 1000 °C. Les pertes de masses et la vitesse de décomposition (DTG) sont données en Figure II-14.

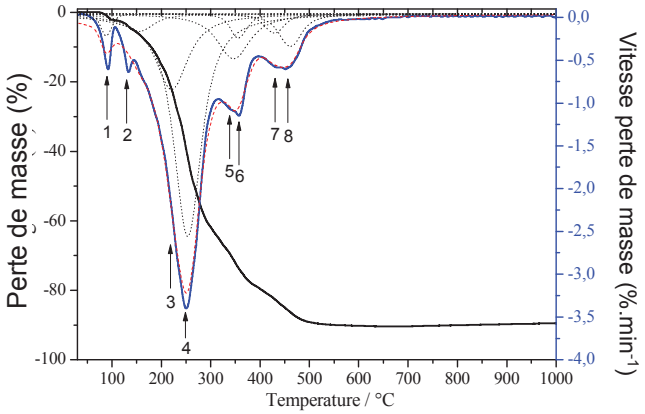


Figure II-14. Courbes ATG et DTG du polymère **A** sous azote à 1 °C min^{-1} jusqu'à 1000 °C.

La perte de masse observée pendant la décomposition du polymère **A** sous azote a lieu en une seule étape entre 80 et 550 °C et génère un résidu noir avec un faible rendement céramique (~ 10.5 %) à 1000 °C. La courbe DTG permet de distinguer plusieurs régions pendant la décomposition. La vitesse de décomposition est maximale à T = 250 °C, mais, la présence de pics plus faibles ainsi que la largeur et l'asymétrie de certains pics suggèrent un processus de décomposition plus complexe. Cette observation a été confirmée par identification de 8 étapes lors d'une déconvolution Lorentzienne. Le profil de la perte de masse, rapide et important, suggère l'émission d'espèces de faibles masses molaires.

Le couplage CG/SM permet d'observer une espèce gazeuse avec un rapport *m/z* = 101 qui correspond à un fragment monomérique $[C_2H_4SiCH_3NHCH_3]^+$ éliminé à basse température. Cette observation confirme la dépolymérisation du polymère **A** et témoigne du faible degré de réticulation de celui-ci en raison de l'absence de sites réactifs susceptibles de provoquer des réactions de réticulation et donc de lier les chaînes polymères entre elles durant le processus de conversion. Les groupes $N(H)CH_3$ du polymère **A** (provenant de la méthylamine) ont une capacité plus faible à s'auto-condenser pendant la pyrolyse que les groupes NH_2 (issus de l'ammoniac) des analogues de formule chimique $[B(C_2H_4SiRNH)_3]_n$ (R = CH_3[81,206], H[81], $(NH)_{0.5}$[81]**)** qui montrent de plus importants rendements céramiques (> 60 %). D'autres co-produits gazeux avec des rapports *m/z* = 2, 15, 16, 26, 30 et 31 correspondant à H_2 (*m/z* = 2), CH_4 (*m/z* = 15, 16), l'acétylène (*m/z* = 26) et la méthylamine (*m/z* = 30, 31) sont identifiés entre 80 et 550 °C (Figure II-15).

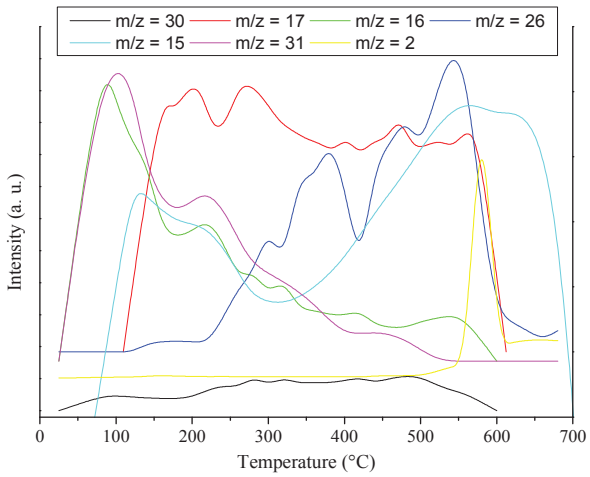


Figure II-15. Profils CG/SM de la décomposition sous azote du polymère **A** (1 °C min^{-1} jusqu'à 1000 °C).

Le dégagement de méthylamine a principalement lieu à basse température et provient de la condensation des groupes $NHCH_3$ terminaux présents dans le polymère **A**. L'identification d'hydrocarbures, principalement à température intermédiaire, indique la rupture de liaisons Si-C et C-H tandis qu'une abstraction d'atomes d'hydrogène par les radicaux générés a lieu. Le dégagement de dihydrogène est lui engendré par les réactions de déhydrocouplage à haute température (**Eq. (3)**)[244].

$$\equiv Si\text{-}H + H\text{-}N= \rightarrow \equiv Si\text{-}N= + H_2 \qquad \textbf{(3)}$$

La dépolymérisation des polyborosilazanes de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) pendant leur pyrolyse sous azote est problématique pour la production de matériaux à formes spécifiques. Cette dépolymérisation peut être évitée en augmentant les possibilités de réticulation i) du polymère par modification de la synthèse et/ou introduction de groupes réactifs de type SiH, $SiCH=CH_2$ ou NH (*stratégie 1*) et/ou ii) par un traitement de pré-pyrolyse à basse température pendant la conversion polymère→céramique (*stratégie 2*). La stratégie 1 se fait généralement au détriment de la mise en forme. La deuxième stratégie a donc été choisie. La réticulation de polymères sous ammoniac est à ce titre considérée comme une méthode bien adaptée[58,71,215,245-247]. L'introduction d'une quantité définie et ajustable de groupements NH_2 dans la structure du polymère *via* une atmosphère d'ammoniac à basse température devrait permettre d'améliorer la capacité de condensation des chaînes polymères et donc d'éviter un phénomène de dépolymérisation lors d'une pyrolyse ultérieure.

Tout d'abord, la décomposition thermique du polymère **A** a été suivie jusqu'à 1000 °C sous ammoniac par ATG afin de sélectionner le domaine de températures dans lequel le polymère **A** est réticulé sous l'effet de l'ammoniac (Figure II-16). Il faut souligner que l'ammoniac est connu pour éliminer le carbone de source organique des polymères précéramiques. Or, une absence de carbone dans le système Si/B/C/N diminue la stabilité thermique de ce dernier. Ici, l'ammoniac doit donc jouer son rôle d'agent de réticulation sans éliminer totalement le carbone dans le matériau final.

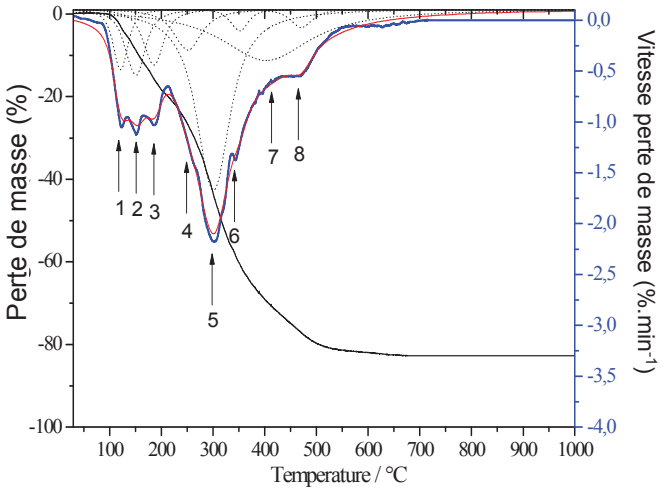


Figure II-16. Courbes ATG-DTG du polymère **A** sous ammoniac à 1 °C min^{-1} jusqu'à 1000 °C.

Une perte de masse continue en deux étapes, identifiée entre 50 et 200 °C ($\Delta m/m_0$ ~ 18.3 wt%) et entre 200 et 1000 °C ($\Delta m/m_0$ ~ 64.4 wt%), mène à un résidu légèrement gris. De façon surprenante, une perte de masse totale d'environ 82.7 % est mesurée et indique un rendement céramique d'environ 17.3 % à 1000 °C, supérieur au rendement céramique mesuré sous azote dans les mêmes conditions (~ 10.5 %), tandis que la couleur indique l'élimination d'une importante quantité de carbone sous ammoniac. Cette observation confirme la volatilisation de certains fragments lors d'une pyrolyse sous azote alors que ce phénomène semble limité avec un traitement sous ammoniac.

Lors d'une décomposition sous ammoniac, la première perte de masse enregistrée à basse température (50-200 °C) est associée à un phénomène qui n'avait pas lieu sous azote. En effet, un pic supplémentaire de DTG est identifié après déconvolution du signal. De plus, la perte de masse mesurée à 200 °C (18.3 wt%) est supérieure sous ammoniac à celle mesurée à la même température sous azote (12 wt%). En revanche, la seconde perte de masse (200-500 °C) est inférieure sous ammoniac (64 wt%) à celle sous azote (75 wt%) bien que les profils soient similaires. Il paraît ainsi clair que la réaction du polymère **A** avec l'ammoniac a lieu majoritairement aux basses températures (température ambiante - 200 °C) de la conversion polymère→céramique. Il est même probable que la réticulation s'effectue dans cette gamme de température et permette de rendre le polymère plus résistant vis-à-vis de la pyrolyse sous azote au dessus de 200 °C. En accord avec ces observations, le polymère **A** sera réticulé sous ammoniac à 200 °C avant d'être pyrolysé sous azote à 1000 °C. Un palier d'une heure sera fixé à 200 °C.

Conformément à l'ATG donnée en Figure II-17, l'association d'une réticulation sous ammoniac (0.5 °C.min^{-1} jusqu'à 200 °C) et d'une pyrolyse sous azote (1 °C.min^{-1} de 200 °C à 1000 °C) permet d'augmenter le rendement céramique du polymère **A** d'environ 28 % par rapport à un traitement unique par pyrolyse simple sous azote (de 10.5 wt% à 38.0 wt%).

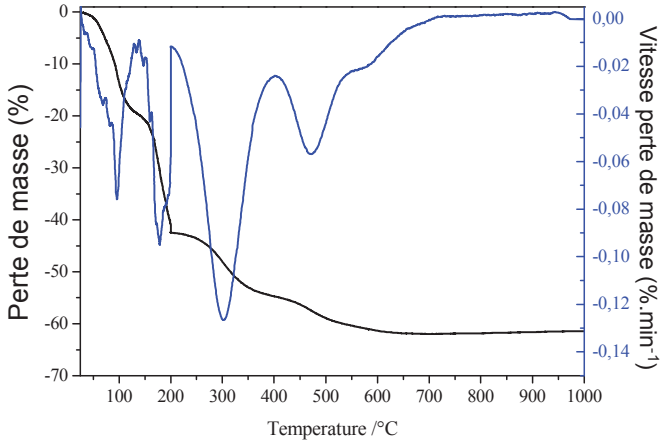


Figure II-17. Courbes ATG-DTG du polymère **A** sous ammoniac jusqu'à 200 °C (0.5 °C min^{-1}) puis sous azote de 200 à 1000 °C (1 °C min^{-1}).

Ces résultats confirment l'importante réactivité de l'ammoniac à basses températures lors de la conversion du polymère **A**. Afin de déterminer les mécanismes réactionnels, une ATG a été couplée à l'identification des espèces dégagées par chromatographie en phase gaz et spectrométrie de masse. Cependant, ce couplage ne peut pas être utilisé sous ammoniac, et seul le domaine de température 200-1000 °C a été étudié.

L'évolution des co-produits gazeux a été suivie entre 200 et 1000 °C par ATG couplée à un système de CG/SM (Figure II-18).

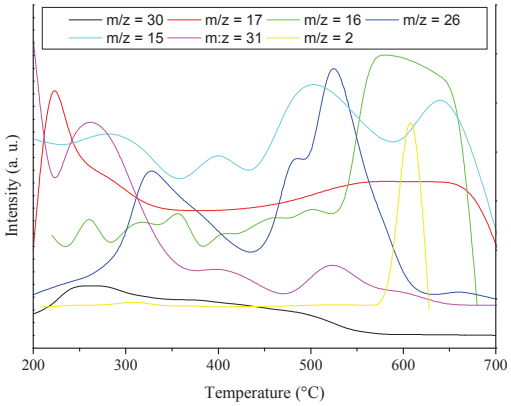


Figure II-18. Profils CG/SM du polymère **A** traité sous ammoniac jusqu'à 200 °C à 0.5 °C min^{-1} puis sous azote de 200 à 1000 °C à 1 °C min^{-1}.

La nature des co-produits gazeux mis en jeu lors de la pyrolyse du polymère **A** (réticulé préalablement sous ammoniac) sous azote entre 200 et 1000 °C est identique à celle identifiée lors de la pyrolyse du polymère **A** (non réticulé) sous azote jusqu'à 1000 °C. Par ailleurs, l'analyse met en avant un dégagement d'ammoniac probablement en conséquence à des réactions ayant lieu pendant la réticulation. D'après ces résultats, trois domaines principaux de températures sont identifiés pendant la décomposition du polymère **A**:

(1) Température ambiante → 200 °C

(2) 200 °C → 450 °C

(3) 450 °C → 1000 °C

Aucune étude n'a été menée sur la réactivité des polyborosilazanes de formule chimique $[B(C_2H_4SiRNR)_3]_n$ (R = H, CH_3; C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) traités sous ammoniac, alors que quelques unes existent pour des systèmes de type polycarbosilanes et polycarbosilazanes[244,248,249]. Mutin *et al.*[244] ont montré que des unités Si-H et Si-CH_3 de polycarbosilanes pouvaient être facilement ammonolysés selon l'équation **(4)**. Ce mécanisme est favorisé lorsque les polymères contiennent des groupements Si-H plus réactifs.

$$Si\text{-}R + NH_3 \rightarrow \equiv Si\text{-}NH_2 + RH \ (R = H, CH_3, CH_2\text{-}Si\equiv) \qquad \textbf{(4)}$$

Des clivages homolytiques se produisent probablement en parallèle selon les équations **(5) – (7)**.

$$\equiv Si\text{-}R \rightarrow \equiv Si^{\bullet} + R^{\bullet} \ (R = H, CH_3, CH_2\text{-}Si\equiv) \qquad \textbf{(5)}$$

$$R^{\bullet} + NH_3 \rightarrow RH + {}^{\bullet}NH_2 \qquad \textbf{(6)}$$

$$\equiv Si^{\bullet} + {}^{\bullet}NH_2 \rightarrow \equiv SiNH_2 \qquad \textbf{(7)}$$

De tels mécanismes ont également été proposés par Interrante *et al.* pour des polysilanes vinyliques[248], et Mutin *et al.* pour des polysilazanes[249]. Ils ont probablement lieu à des températures inférieures à 500 °C.

En présence de groupes N-CH_3 dans le réseau précéramique[249], il y a une émission de méthylamine détectée autour de 450 °C qui provient de la substitution de groupes NCH_3 par l'ammoniac selon les équations **(8) - (9)**.

$$\equiv Si\text{-}NCH_3\text{-}Si \equiv + NH_3 \rightarrow \equiv Si\text{-}NH_2 + \equiv Si\text{-}NCH_3H \qquad \textbf{(8)}$$

$$\equiv Si\text{-}NCH_3H + NH_3 \rightarrow \equiv Si\text{-}NH_2 + CH_3NH_2 \qquad \textbf{(9)}$$

Les groupements NH_2 liés au silicium ($\equiv Si\text{-}NH_2$ formés dans les réactions **(4)**, **(7)**, **(8)** et **(9)**) ont la possibilité de se condenser pour former des unités Si-NH-Si et $N(Si)_3$ en émettant de l'ammoniac selon les équations **(10)** et **(11)**

$$\equiv Si\text{-}NH_2 + \equiv Si\text{-}NH_2 \rightarrow \equiv Si\text{-}NH\text{-}Si\equiv + NH_3 \quad \textbf{(10)}$$

$$\equiv Si\text{-}NH\text{-}Si\equiv + \equiv Si\text{-}NH_2 \rightarrow =N(Si)_3 + NH_3 \quad \textbf{(11)}$$

Dans notre système, des réactions de transamination (décrites en **(6)** et **(7)**) se produisent lors de la réticulation sous ammoniac et génèrent de la méthylamine. Entre 200 et 1000 °C, les unités $Si\text{-}NH_2$ condensent entre elles pour générer également de l'ammoniac selon les équations **(10)** et **(11)**. Par ailleurs, une réaction entre les groupes $SiCH_3$ et l'ammoniac formant du méthane (équations **(4)-(7)**) n'est pas à exclure. Les groupes $Si\text{-}NH_2$ sont toujours formés selon ces réactions ce qui mène à une évolution d'ammoniac. Ainsi, le dégagement d'ammoniac à des températures intermédiaires est dû à des réactions de transamination ayant lieu pendant la réticulation. Ceci confirme les résultats obtenus par CG/SM qui montraient une importante évolution gazeuse de l'ammoniac pour des températures comprises entre 200 et 1000 °C.

II.4.2. Etude par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

Le polymère **A** et les résidus issus de la réticulation et de la pyrolyse dans la gamme de température 100-1400 °C ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) afin d'élucider les mécanismes réactionnels (Figure II-19).

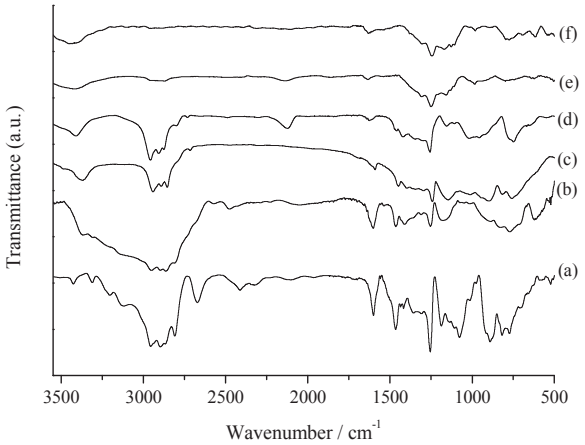


Figure II-19. Spectres IR-TF du polymère **A** et des résidus traités sous ammoniac jusqu'à 200 °C à 0.5 °C.min^{-1} puis sous azote de 200 à 1000 °C à 1 °C.min^{-1}: Polymère **A** (a), 100 °C (b), 200 °C (c), 450 °C (d), 700 °C (e), 1000 °C (f).

L'allure des spectres IR des échantillons traités à moins de 200 °C change de façon significative lors du traitement sous ammoniac. Cette réticulation entraîne la disparition des bandes de vibration à 1080 cm^{-1} (ν C-N), 1586 cm^{-1} (δ –N-H des groupes $–N(H)CH_3$) alors qu'une modification du profil de la courbe dans la région 2800-3500 cm^{-1} suggère la perte de groupements méthylamine. En effet, l'augmentation de l'intensité des bandes centrées à 3425 cm^{-1} relatives à l'élongation des liaisons N-H s'accompagne d'une distinction progressive des bandes de vibrations attribuées aux liaisons C-H (2800-3000 cm^{-1}). Cette observation reflète la substitution des unités NCH_3/$N(H)CH_3$ par des unités NH en générant des chaînes ≡Si-NH-Si≡ et/ou des unités $N(Si≡)_3$ comme suggéré dans les équations **(10)** et **(11)**.

Une bande autour de 2100 cm^{-1}, relative à la vibration des liaisons Si-H, est identifiée entre 450 et 700 °C avant de disparaître à 1000 °C. Ceci indique probablement une rupture de liaisons Si-C dans le squelette du polysilazane qui s'accompagne de la formation de radicaux ≡Si• et $•CH_3$ comme reporté en équation **(5)**. Une abstraction d'atomes d'hydrogène par ces radicaux explique très probablement la formation d'unités ≡Si-H et de méthane CH_4 comme sous-produit gazeux comme identifié par CG/SM (Figure II-18). Les groupements ≡Si-H disparaissent ultérieurement lors de la condensation d'unités NH pour former des groupements ≡Si-N= en accord avec l'identification de dihydrogène par CG/MS (Eq. **(12)**).

$$≡Si\text{-}H + =N\text{-}H \rightarrow ≡Si\text{-}N= + H_2 \qquad \textbf{(12)}$$

Lors des pyrolyses menées à des températures comprises en 700 et 1000 °C, les bandes de vibration caractéristiques des unités CH_x (x = 1, 2, 3) disparaissent dans leur quasi-intégralité. Ceci indique que la transformation du polymère en un réseau précéramique amorphe est complète à 1000 °C.

En accord avec cette étude, les réactions de réticulation démarrent à basse température, de préférence sur les groupes $N\text{-}CH_3$ et $N(H)CH_3$ de fin de chaîne. La conversion polymère→céramique continue à 450 °C avec la formation de groupes SiH, probablement en raison de réarrangements qui se prolongent pendant la minéralisation pour former la structure de base de la phase Si/B/C/N. Dans les paragraphes suivants, nous étudierons les intermédiaires de pyrolyse par RMN multinucléaire à l'état solide afin d'étudier cette fois l'évolution structurale du polymère au cours de sa conversion en céramique.

II.4.3. RMN solide sous ammoniac jusqu'à 200 °C puis sous azote jusqu'à 1000 °C

La RMN à l'état solide (^{11}B, ^{13}C, ^{29}Si, ^{15}N) a déjà montré son intérêt dans la détermination des changements d'environnements locaux des polymères durant leur conversion en céramiques. Une étude propose déjà un tel suivi pour des polyborosilazanes de formule chimique $[B(C_2H_4SiRNH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) (R = CH_3, H)[235,236]. Dans cette partie, la conversion du polymère **A** de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) en céramique jusqu'à 1000 °C sous ammoniac (200 °C) puis azote (200-1000 °C) sera analysée par RMN solide des éléments ^{11}B, ^{13}C et ^{29}Si.

La Figure II-20 décrit le spectre RMN MAS ^{11}B du polymère **A** et des résidus traités entre 100 et 1000 °C.

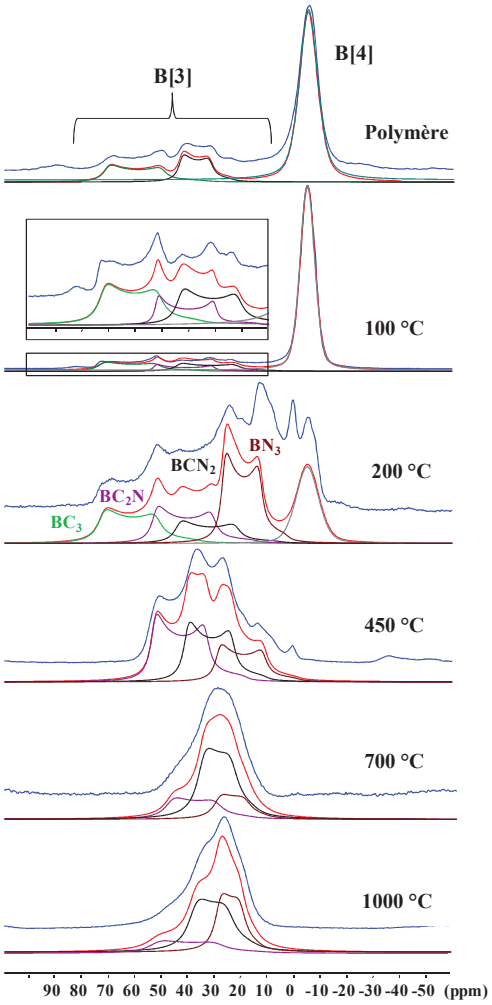


Figure II-20. Spectres RMN MAS ^{11}B du polymère **A** et des résidus traités entre 100 et 1000 °C.

Une forte présence de bore de coordination 4 est observée à 100 °C alors qu'à 200 °C, l'intensité du signal centré sur -10 ppm est fortement réduite. Ceci est dû à la réaction du polymère avec l'ammoniac pendant la réticulation[250,251]. L'azote de la méthylamine a une forte propension à coordiner le bore ce qui entraîne une importante proportion de B[4] dans le polyborosilazane de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$, alors que la proportion de B[4] dans les polyborosilazanes de formule chimique $[B(C_2H_4SiRNH)_3]_n$ (R=H,CH_3) preparés par aminolyse du tris(dichlorosiléthyl)borane avec l'ammoniac est faible. La réticulation de $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ sous ammoniac forme des unités NH similaires à celles présentes dans $[B(C_2H_4SiRNH)_3]_n$ (R=H,CH_3) et réduit la proportion d'unités à base de bore tétra-coordinnés au bénéfice d'unités de bore tri-coordinés. En se penchant sur l'évolution des différentes structures où le bore a une coordination égale à 3, par exemple dans les groupes BC_xN_{3-x}, il semble que les groupes BC_3 soient les plus instables car leurs signaux disparaissent complètement après réticulation à 200 °C.

Le traitement à 450 °C entraîne la disparition des unités BC_3 et leur remplacement par des groupes BC_2N (58 ppm) par clivage de la liaison B-C selon l'équation **(13)**.

$$SiC_2N_2 + BC_3 \rightarrow SiC_3N + BC_2N \qquad \textbf{(13)}$$

L'augmentation de la température à 700 et 1000 °C engendre la formation d'une phase mixte faite d'unités BCN_2 (45 ppm) et BN_3 (30 ppm) dans le matériau final.

La Figure II-21 décrit le spectre RMN MAS ^{29}Si du polymère **A** et des résidus traités entre 100 et 1000 °C. Comme cela a déjà été discuté, le polymère possède une distribution complexe d'unités SiN_xC_{4-x} avec une prédominance de CH_3-$SiCN_2$ centrés autour de 3.2 ppm.

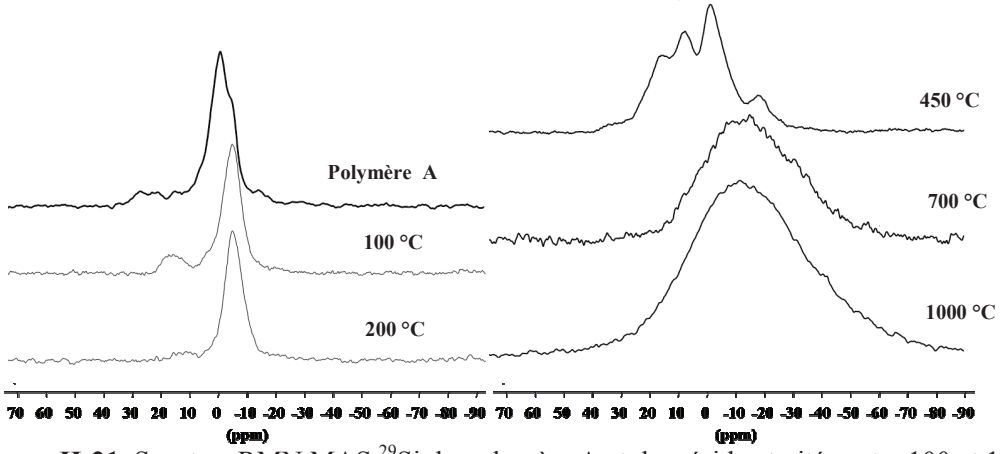


Figure II-21. Spectres RMN MAS ^{29}Si du polymère **A** et des résidus traités entre 100 et 1000 °C.

Lors du traitement à 100 °C, un signal correspondant à des groupes terminaux SiC_3N apparaît. Les groupes SiC_3N dérivent des réarrangements structuraux du polymère, très probablement en conséquence de la forte affinité de l'azote à coordiner le bore. En d'autres termes, des liaisons B-C et Si-N sont rompues tandis que de nouvelles liaisons B-N et Si-C sont formées comme montré sur la Figure II-22.

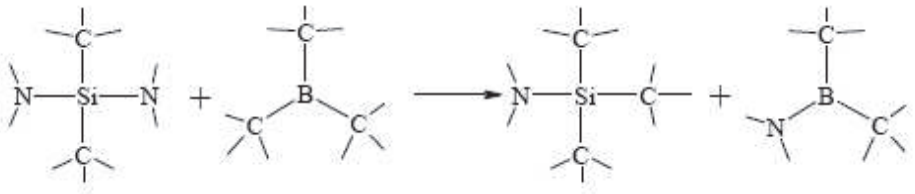


Figure II-22. Réarrangements structuraux du polymère **A**.

Ceci confirme que la proportion d'unités BC_2N identifiées par RMN du ^{11}B (Figure II-20) augmente à basse température. En conséquence, la teneur en azote dans l'environnement chimique du silicium est diminuée en dessous de 450 °C. Néanmoins, à 450 °C, la proportion des unités SiC_3N et BC_2N augmente en même temps alors que des réarrangements sont également responsables de la formation d'unités $SiCN_3$. Les unités CH_3-$SiCN_2$ sont toujours présentes. A partir de ces résultats nous pouvons conclure que la réactivité des groupements NCH_3 envers l'ammoniac est bien plus importante que celle des groupements $SiCH_3$ qui vraisemblablement ne réagiraient pas avec l'ammoniac dans le domaine de température considéré.

Les signaux de RMN ^{29}Si des intermédiaires amorphes entre 450 °C et 1000 °C sont caractérisés par de larges résonances entre 15 et -60 ppm[235,236]. En conséquence, les signaux individuels résultant d'unités structurales distinctes ne peuvent pas être résolus. Sur la base de précédents travaux[235,236], la large résonance s'explique probablement par la superposition de signaux caractéristiques d'unités SiC_2N_2, SiC_4, $SiCN_3$ et SiN_3. Ceci indique que le silicium possédant une sphère de coordination riche en azote existe à des températures intermédiaires. Comme discuté plus tôt, le spectre IRTF dans cette gamme de températures permet d'identifier des unités Si-H à 700 °C qui disparaissent entre 700 et 1000 °C probablement lors de réactions de déhydrocouplage avec des unités N-H. Ils permettent la formation de sphères de coordination de silicium de type SiC_2N_2, SiC_4, $SiCN_3$ et SiN_4 riches en azote comme observé par RMN.

Le spectre RMN MAS ^{13}C du polymère **A** et des résidus traités entre 100 à 700 °C est donné en Figure II-23. Le spectre du résidu traité à 1000 °C n'a pas pu être exploité en raison d'une trop faible quantité de protons.

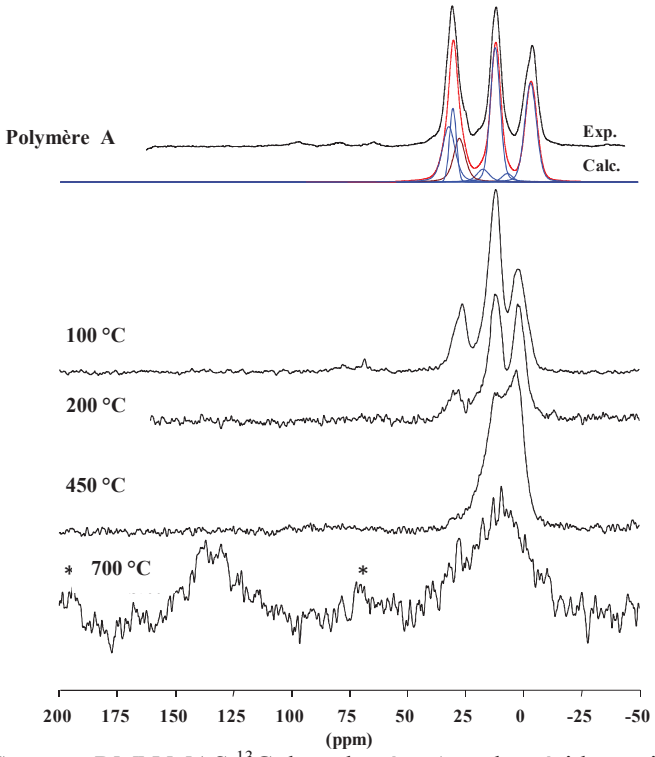


Figure II-23. Spectres RMN MAS ^{13}C du polymère **A** et des résidus traités entre 100 et 700 °C.

Le spectre enregistré pour le polymère **A** montre trois signaux principaux centrés sur 30, 12 et 2 ppm correspondant respectivement à des environnements N-CH_3, SiC_2H_4B et Si-CH_3[235,236].

Lors de la réticulation du polymère sous ammoniac, le signal relatif aux groupements N-CH_3 est considérablement réduit tandis que les autres pics conservent leur intensité. Ceci est en accord avec les réarrangements structuraux proposés plus tôt et notamment les réactions de transamination qui ont lieu durant la réticulation. La présence d'environnements SiC_2N_2 post-réticulation laisse penser que les groupes Si-CH_3 ne semblent pas affectés par le traitement à l'ammoniac.

Lorsque l'échantillon est traité à plus haute température (450-700 °C), le signal correspondant aux groupements N-CH_3 disparaît totalement et laisse une large résonance centrée sur ~10 ppm relative à un environnement Si-CH_3 alors que la résonance relative à SiC_2H_4B n'apparaît que sous la forme d'un léger épaulement. La diminution de ce signal s'explique par la perte de méthane comme démontré par analyse ATG/CG-SM. Le spectre enregistré en fin de pyrolyse

(700 °C) montre un second signal vers 130 ppm consécutivement à la formation de carbone amorphe ou de type graphite provenant de la décomposition des groupements organiques latéraux[209,252].

L'analyse ATG couplée au système de CG/SM, la spectroscopie IRTF et la RMN à l'état solide ont montré que les réactions de réticulation sous ammoniac commençaient à basse température, d'abord sur les sites N-CH_3 et les groupes terminaux N(H)CH_3 selon des réactions de transamination. Dans cette gamme de température, les atomes de bore tétra-coordinés, issus de la coordination du doublet libre de la méthylamine sur le bore, sont remplacés par des bores tri-coordinés. A des températures intermédiaires, l'analyse par CG/SM met en évidence le dégagement d'ammoniac et d'hydrocarbures probablement en conséquence des réactions de condensation (relâchant de l'ammoniac) et de la formation de radicaux par rupture de liaisons Si-C, B-C, C-C et C-H et abstraction d'atomes d'hydrogène. A haute température, les atomes d'hydrogène portés par du silicium et de l'azote sont graduellement éliminés sous forme de dihydrogène par réaction de déhydrocouplage menant à la formation de liaisons Si-N. Le matériau amorphe généré à 1000 °C est composé d'une combinaison de phases de type SiC_xN_{4-x} (x = 0, 1, 2, 3, 4) et de carbone libre.

Cette étude démontre bien la complexité de la conversion des polymères précéramiques en céramiques. Cette complexité est d'autant plus accentuée qu'elle est réalisée avec des polymères confinés dans la structure poreuse du moule mésoporeux de type CMK-3. En effet, des études actuelles menées par ATG montrent que le comportement d'un polymère précéramique est modifié si ce dernier est nanoconfiné. La Figure II-24 présente les courbes ATG d'un polymère précéramique de type Allylhydrydopolycarbosilane (AHPCS) seul et confiné dans la structure poreuse d'un moule de carbone.

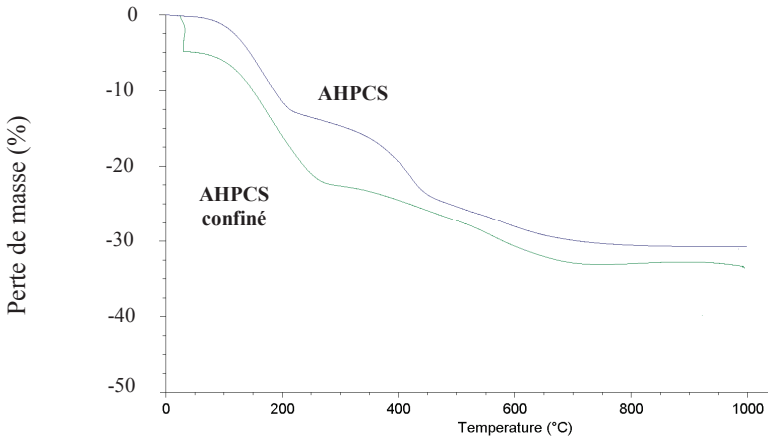


Figure II-24. Courbes ATG d'un polymère précéramique de type AHPCS seul et confiné dans la structure poreuse d'un moule de carbone (AHPCS confiné).

L'AHPCS confiné étant solubilisé dans du THF, la perte de masse brutale (~ 4 wt%) à basse température est attribuée à l'évaporation du solvant.

En comparant les deux courbes ATG, la transformation apparaît légèrement retardée quand le polymère est confiné dans la structure poreuse, ce qui signifie, dans le cadre de notre étude, que les domaines de températures préalablement définis doivent être déplacés vers de plus hautes températures. La conversion est toutefois achevée à 1000 °C dans le cas d'un confinement.

II.5. L'élimination du moule « carbone » - étape 4

II.5.1. Stabilité du moule « carbone »

Une étude de la stabilité thermique du carbone CMK-3 sous différentes atmosphères a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) afin de mettre au point les conditions expérimentales d'élimination du moule de carbone dans la synthèse de céramiques Si/B/C/N mésoporeuses.

L'ATG du carbone mésoporeux sous air met en évidence une perte de masse qui commence à partir de 400 °C et qui correspond à l'oxydation du carbone (Figure II-25).

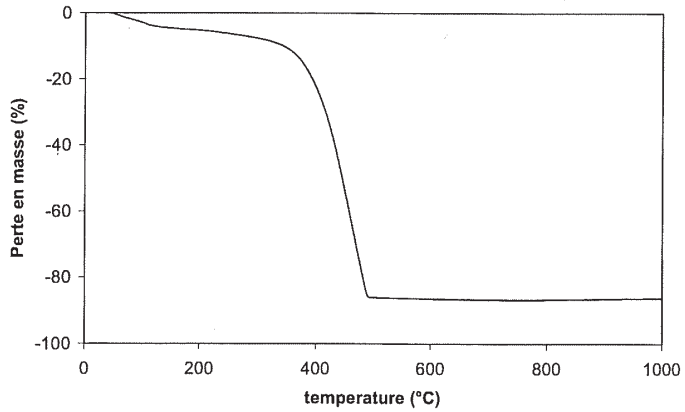


Figure II-25. ATG sous air d'un carbone **CMK-3**.

Cette analyse montre que les carbones présentent une phase résiduelle de silice de l'ordre de 10 % en masse comme observé par Ryoo et *al.*[253,254].

Une ATG du carbone sous ammoniac jusqu'à 1000 °C a également été réalisée (Figure II-26).

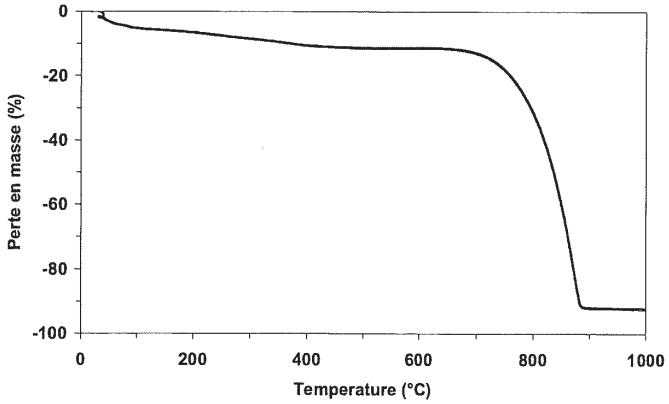


Figure II-26. ATG d'un carbone **CMK-3** sous ammoniac à 1000 °C.

Deux pertes de masse sont observées. La première a lieu vers 100 °C (10 %) et correspond au départ de l'eau adsorbée, la seconde perte de masse a lieu à 700 °C (80 %). Elle est probablement liée à une réduction du carbone. En effet, l'ammoniac se dissocie en azote et en hydrogène à partir de 700 °C. Cette dissociation rend possible la réduction du carbone par les espèces formées. La réduction de carbone poreux en méthane sous flux d'hydrogène à partir de 700 °C avait été observée par Helden et *al.*[255-257].

II.5.2. Elimination du template de carbone CMK-3

L'élimination du template de carbone est une étape clef du processus pour synthétiser des matériaux de composition donnée et capables d'opérer dans des conditions drastiques. Afin de satisfaire ces exigences, le composite SiBCN-1/CMK-3 a été traité à 1000 °C sous ammoniac pendant plusieurs heures. Plusieurs travaux décrivent l'efficacité d'un tel traitement pour l'élimination de groupes organiques et/ou du carbone faiblement cristallisé[71,258].

Par exemple, il est nécessaire de traiter le composite SiBCN-1/CMK-3 sous ammoniac à 1000 °C pendant 5 h (1 °C.min^{-1}) pour une élimination adéquate du moule. Ce traitement conduit à une perte de masse de 49.0 %. Compte tenu du ratio polymère **B**/CMK-3 utilisé lors de la préparation de la céramique mésoporeuse SiBCN-1 et du rendement céramique du Polymère **B** mesuré à 1000 °C sous atmosphère d'azote (54 %), une perte de masse d'environ 48.0 % était attendue. Cette valeur est en adéquation avec la perte de masse effective observée.

II.5.3. Caractérisation de la céramique mésoporeuse SiBCN-1

Le matériau **SiBCN-1** mésoporeux produit à 1000 °C a été analysé par EDX afin d'obtenir des informations sur sa composition chimique. Afin d'éliminer l'humidité résiduelle qui pourrait modifier sa composition (notamment sa teneur en oxygène), l'échantillon a été chauffé à 200 °C sous vide pendant 12 h avant l'analyse. La céramique **SiBCN-1** présente la formule empirique suivante: $Si_{3.0}B_{1.0}C_{4.2}N_{2.4}$. La teneur en oxygène a été déterminée autour de 1.9 % et a été par conséquent omise dans la détermination de la formule empirique. A titre de comparaison, le matériau analogue SiBCN-2 issu de la pyrolyse directe sous azote du polymère **B** a été obtenu avec une formule empirique de $Si_{3.0}B_{1.0}C_{4.5}N_{2.1}$ et une teneur en oxygène de 1.2 %.

Le matériau **SiBCN-1** a été analysé par diffraction des rayons X aux bas angles (Figure II-27) et par adsorption/désorption d'azote (Figure II-28).

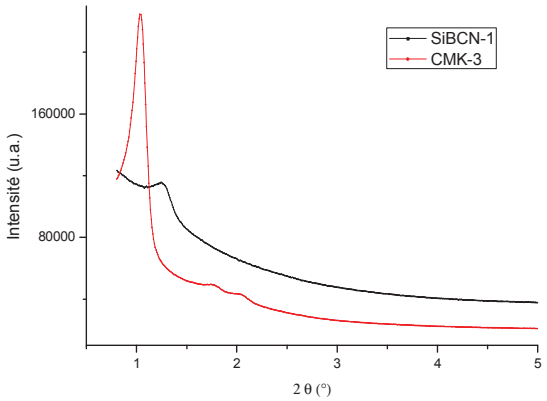


Figure II-27. Diagramme DRX-BA de la céramique **SiBCN-1** et du carbone **CMK-3**.

La DRX-BA met en évidence un large pic de diffraction à 2 θ = 1.27 ° qui peut être attribué à la réflexion (100). Il semble que la répétition du procédé de nanomoulage à partir du carbone mésoporeux CMK-3 engendre une perte partielle de l'organisation dans la céramique SiBCN-1 finale comme en atteste la diminution de l'intensité de la réflexion (100) et la disparition des réflexions (110) et (200). Par ailleurs, un paramètre de maille *a* de 8.03 nm peut être calculé pour ce matériau. Une nouvelle contraction de structure est donc observée lors de ce procédé sous l'effet du traitement thermique à 1000 °C appliqué pour élaborer la céramique **SiBCN-1**.
L'analyse de DRX aux grands angles de SiBCN-1 est cohérente avec un matériau amorphe.

La Figure II-28 représente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote et la distribution de taille de pore de la céramique mésoporeuse **SiBCN-1**.

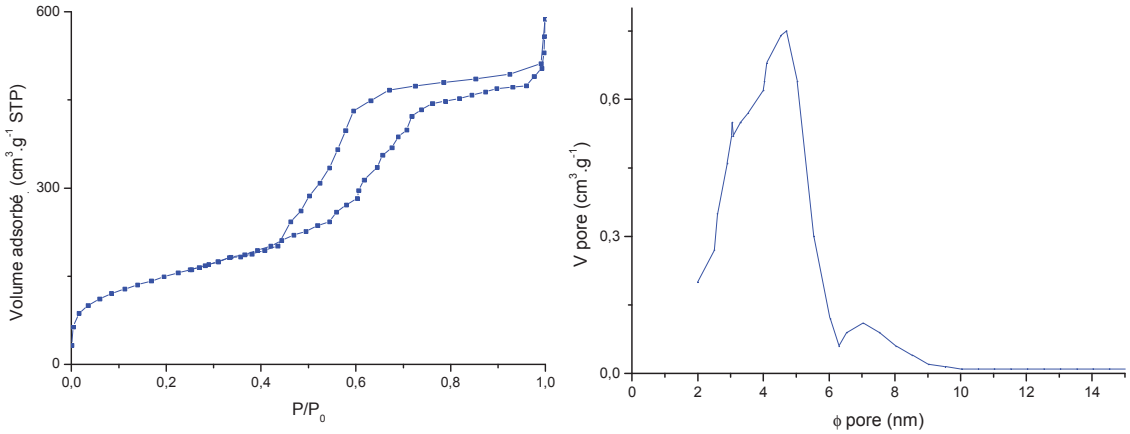


Figure II-28. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote et distribution de taille de pore du matériau **SiBCN-1**.

L'isotherme du matériau **SiBCN-1** présente une boucle d'hystérésis distincte caractéristique d'une condensation capillaire de mésopores. La céramique possède une grande surface spécifique d'environ 544 $m^2.g^{-1}$. Néanmoins, cette valeur est largement inférieure à celle du template de carbone, probablement en raison d'une plus faible présence de micropores qui contribuent majoritairement à la surface spécifique. La distribution de taille de pore est centrée sur 4.6 nm alors qu'un important volume poreux de 0.78 $cm^3.g^{-1}$ est calculé.

Les caractéristiques texturales de la céramique sont portées dans le Tableau II-5. L'épaisseur des parois est calculée en utilisant la distance inter-réticulaire d_{100} et le diamètre des pores calculé selon la méthode BJH.

Tableau II-5. Caractéristiques structurales du carbone mésoporeux **CMK-3** et de la réplique céramique mésoporeuse **SiBCN-1**.

Echantillon	d_{hkl} (nm)	Paramètre maille a (nm)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre pore (nm)	Epaisseur paroi (nm)	Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)
CMK-3	8.5	9.8	1355	3.5	-	1.00
SiBCN-1	6.9	8.0	544	4.6	3.7	0.78

En accord avec le paramètre de maille (8.03 nm) et le diamètre des mésopores (4.6 nm), une épaisseur de paroi d'environ 3.4 nm peut être calculée pour la céramique. Ce résultat est en accord avec la taille de pore du template de carbone CMK-3 (3.5nm).

La céramique **SiBCN-1** a été observée en microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB). La Figure II-29 représente les clichés MEB et TEM de la céramique.

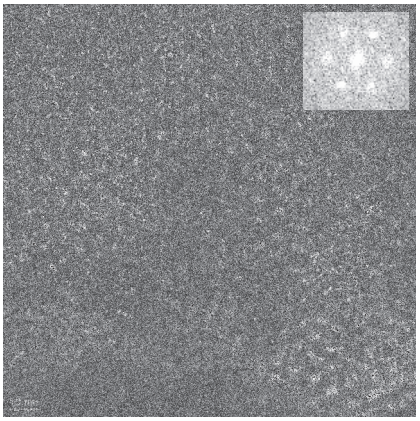
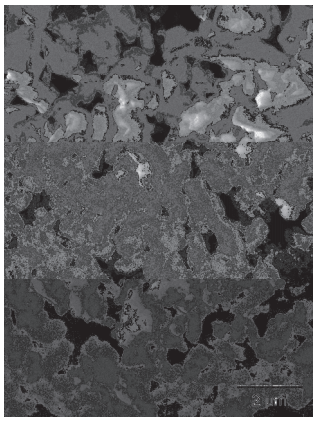
a)  b) 

Figure II-29. Clichés a) MET et b) MEB de la céramique **SiBCN-1**.

Le cliché TEM montre que la céramique possède une structure avec un arrangement hexagonal ordonné de canaux cylindriques. La distance entre le centre de canaux adjacents est d'environ 7.8 nm, ce qui est en accord avec le paramètre de maille (8.03 nm) calculé à partir de la diffraction des rayons X aux bas angles (Tableau II-5). Le cliché MEB montre que la céramique conserve la morphologie des grains de carbone lors de la répétition du procédé de nanomoulage. Ces grains se présentent sous la forme de bâtonnets allongés de 1 x 1.5 µm grossièrement agglomérés.

La stabilité thermique de l'échantillon a été déterminée par ATG-Haute Température jusqu'à 1700 °C sous atmosphère d'azote (Figure II-30).

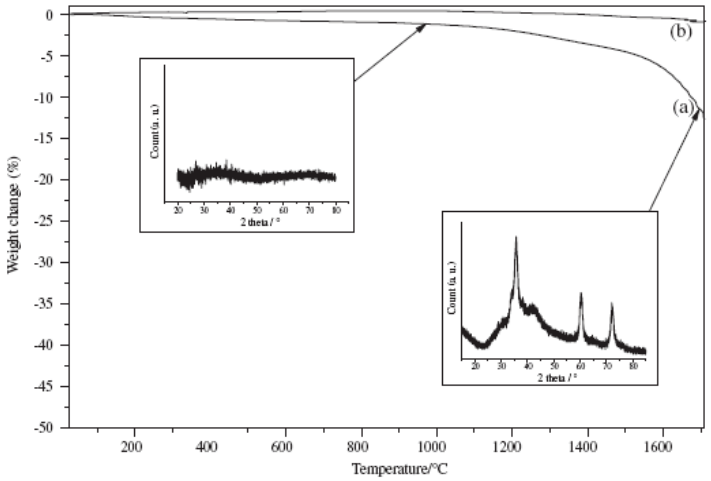


Figure II-30. ATG-HT a) du produit **SiBCN-1** et b) son analogue SiBCN-2 enregistrées sous atmosphère d'azote (25-1700 °C). Les diagrammes de DRX appropriés sont donnés en inserts.

L'échantillon ne montre qu'une faible perte de masse (~ 3.0 wt%) jusqu'à 1180 °C, pouvant être attribuée à l'élimination d'eau chimi/physisorbée et/ou à une dérive de l'appareil dûe à la faible

masse d'échantillon traité thermiquement (~ 40 mg). Un traitement à des températures supérieures à 1180 °C conduit à une décomposition en deux étapes. La première perte de masse (2.6 wt%) continue et lente observée jusqu'à 1500 °C est probablement causée par la volatilisation d'espèces contenant de l'oxygène (SiO_2, B_2O_3 et/ou CO[81]), tandis que la seconde (7.0 wt%) enregistrée entre 1500 et 1700 °C, est rapide. Cette décomposition mène rapidement à la formation de phases thermodynamiquement stables avec une perte de masse d'environ 12.6 % observée à 1700 °C. L'analyse par DRX du résidu pyrolysé à 1700 °C met en évidence la présence de β-SiC (Figure II.30) comme en attestent les pics à 35.65° (d = 2.516 Å), 41.40° (d = 2.179 Å), 60.00° (d = 1.540 Å), 71.78° (d = 1.314 Å) et 75.51° (d = 1.258 Å). Les deux épaulements à 34.08° (d = 2.628 Å) et 38.15° (d = 2.357 Å) et le pic de faible intensité à 65.80° (d = 1418 Å) montrent, quant à eux, l'existence de polytypes de SiC hexagonaux. La phase β-Si_3N_4 est elle identifiée par les pics de diffraction caractéristiques à 33.66° (d = 2.66 Å), 36.05° (d = 2.489 Å) et 41.39° (d = 2.179 Å) superposés à ceux attribués à la phase SiC.

La stabilité d'un matériau à haute température est généralement fonction de sa composition chimique et de l'atmosphère mise en jeu. Le matériau **SiBCN-1** montre clairement une teneur en carbone suffisante pour stabiliser l'échantillon à haute température. Néanmoins, l'importante surface spécifique de l'échantillon a probablement joué sur sa stabilité thermique. En effet, une publication récente a montré que la surface spécifique d'une poudre influençait sérieusement la stabilité thermique d'un matériau SiBCN dense. Les auteurs ont constaté que le passage d'une taille de particules < 315 µm à < 32 µm entraînait un déplacement de la température de décomposition de 1900 à 1680 °C[259]. A titre de comparaison, la poudre $Si_{3.0}B_{1.0}C_{4.5}N_{2.1}$ obtenue par pyrolyse directe à 1000 °C sous azote du polymère reste stable sur la gamme de températures comme démontré par Riedel[81]. Ceci est à corréler avec la teneur supérieure en carbone et l'absence de surface spécifique.

II.6. Le frittage SPS

Les matériaux nanostructurés ont connu un essor considérable ces dernières années. A l'état isolé, leur spécificité provient notamment du fait que leur petite taille peut engendrer des phénomènes de confinement mais également du fait que les surfaces/interfaces exercent des influences multiples sur les propriétés. Tout ceci a des répercussions sur les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques, thermodynamiques, catalytiques et chimiques. L'un des objectifs de la science des matériaux est de transposer à l'échelle macroscopique les propriétés spécifiques des états très divisés de la matière. Même si les techniques non conventionnelles de mise en forme ont permis de réduire significativement les temps caractéristiques, un problème crucial reste à résoudre. Lors de la mise en forme de ces objets, les différents traitements ne doivent pas entraîner leurs détérioration et/ou la perte de l'état divisé ce qui impliquerait la disparition de leurs propriétés spécifiques.

Parmi les nombreuses techniques de consolidations existantes, le Frittage Flash ou « Spark Plasma Sintering » (SPS) présente un avantage de choix. Il nécessite un temps de traitement court et permet d'augmenter la cinétique de frittage et donc de réduire le temps disponible pour le grossissement de grains

II.6.1. Principe

Grâce à l'utilisation d'un courant électrique, le frittage flash permet d'élaborer de nombreuses sortes de matériaux à des vitesses dix à cent fois plus rapides que celles atteintes avec les techniques traditionnelles. Cette idée n'est pas nouvelle puisque les premiers travaux ont été effectués il y a plusieurs décades par Taylor et Cremer[260,261]. Dans les années qui ont suivi, différents travaux ont alors été menés sur cette technique[262-264]. A la fin des années soixante, Inoue a breveté la technique dite de « Spark plasma Sintering » (SPS) avec l'idée de développer une machine capable de créer un plasma *via* une décharge électrique lors du frittage sous pression des métaux et des céramiques[265-267]. Il espérait ainsi que le frittage assisté par plasma pourrait conduire à la réalisation de nouveaux matériaux.

Le SPS est en apparence très similaire au pressage à chaud car les précurseurs sous forme de poudre sont introduits dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uni-axiale lors du frittage[268]. Dans la plupart des cas, ces enceintes (matrices + pistons) sont en graphite, mais, elles

peuvent être également en acier ou en carbure ultra-dur. Ces enceintes sont introduites dans une chambre (Figure II-31) qui permet de réaliser le frittage sous vide secondaire (pouvant aller jusqu'à 6.10^{-3} Pa), mais il peut également l'être sous atmosphère neutre (argon, azote, …), réductrice (hydrogène) voire sous atmosphère oxydante.

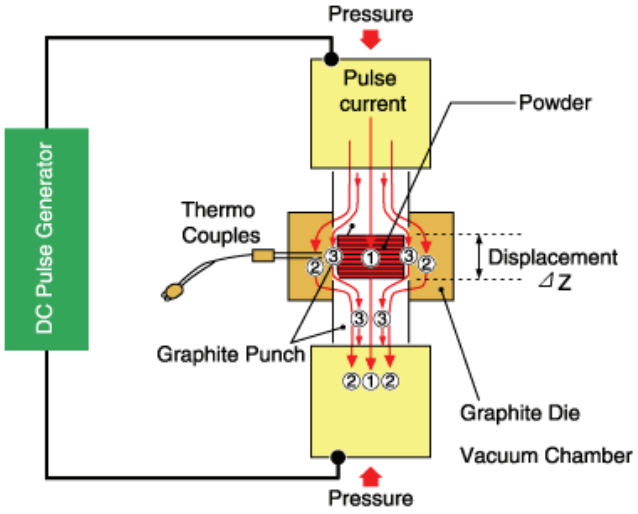


Figure II-31. Schéma de principe du Spark Plasma Sintering.

La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes passe à travers l'enceinte de pressage conductrice et également, dans les cas appropriés, à travers l'échantillon.

Dans la plupart des installations SPS courantes, des séries de trains de pulses de courant continu entrecoupés de temps morts d'intensité et de tension variables sont appliquées de manière à atteindre la température de frittage désirée. Quelle que soit la configuration de la machine, des vitesses de montée en température très élevées (jusqu'à 1000 °C. min^{-1} et plus) sont obtenues tout en assurant un bon transfert de la chaleur à l'échantillon.

II.6.2. SPS de poudres poreuses

L'utilisation d'une importante vitesse de chauffe conjuguée à l'application d'une faible contrainte de compression est essentielle à la production d'un monolithe à porosité organisée et est un atout majeur pour la conservation de la mésostructure de la poudre de départ. Les techniques conventionnelles comme le frittage sans pression nécessitent un transport de masse jusqu'aux points de contact pour former des joints de grains[233]. Le transport de masse étant thermodynamiquement favorisé par la minimisation des énergies libres de surface, il y a compétition entre la réduction des surfaces externe et interne quand une espèce mésoporeuse est soumise à une élévation de la température. Le chauffage prolongé d'une poudre mésoporeuse à forte surface spécifique peut générer un monolithe faiblement consolidé, mais, il est difficile de créer un monolithe solide (= manipulable) sans compromettre une partie de la porosité interne[269]. Au contraire, l'utilisation du frittage flash, où la température est augmentée rapidement par circulation du courant à travers l'enceinte en graphite, peut créer une importante surface de contact entre les particules mésoporeuses avec un transport minimal de masse.

L'élaboration de quelques monolithes à porosité hiérarchisée par frittage flash a été décrite dans la littérature. En 2006, Vasiliev et *al.* ont décrit la fabrication d'un monolithe méso-/macroporeux par fusion partielle de sphères de silice[270]. Un travail à basse température (< 750 °C) a favorisé la conservation de la structure mésoporeuse tandis que la formation de joints de grains a pu être observée à la surface des particules. Par ailleurs, la structure, la porosité et les propriétés mécaniques peuvent être ajustées en modulant la température finale et la charge utilisées.
Les mêmes auteurs ont également proposé la synthèse de monolithes hiérarchisés à partir de zéolithes ZSM-5 et Y sans agent liant[271,272]. Ces monolithes ont conservé environ 85 % de la surface spécifique de la poudre de départ tandis que volume microporeux n'a pas été affecté par la mise en forme. Par ailleurs, une analyse de diffraction des rayons X indique la formation d'importantes liaisons entre les particules conjuguée à une amorphisation locale au niveau des points de contact entre les particules de zéolithe[271].

Dans notre laboratoire, nous avons proposé l'élaboration de monolithes de silice, carbone et nitrure de bore qui combinent d'importantes mésoporosité (entre 0.2 et 0.8 $cm^3.g^{-1}$) et macroporosité (entre 0.6 et 0.8 $cm^3.g^{-1}$) avec des densités correspondant à 25-30 % de la densité

théorique du composé[273]. La mise en forme s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique et du volume mésoporeux bien qu'une valeur importante soit conservée (0.8 $cm^3.g^{-1}$ pour la silice, 0.5 $cm^3.g^{-1}$ pour le carbone et 0.2 $cm^3.g^{-1}$ pour le nitrure de bore). La symétrie hexagonale, quant à elle, a pu être affectée par le frittage (suivant le matériau).

Ici, l'élaboration de monolithes de carbonitrure de bore et de silicium à porosité hiérarchisée par SPS à partir de la poudre mésoporeuse **SiBCN-1** précédemment décrite est étudiée.

II.6.3 SPS sur la poudre SiBCN-1 mésoporeuse

Le frittage de la poudre **SiBCN-1** a été réalisé avec l'instrument « SPS HP D 25/2 (FCT Gmbh, Germany) » du laboratoire MATEIS de Villeurbanne avec une charge uni-axiale de 5 kN (16 MPa) appliquée dès le début de l'expérience. La vitesse d'échauffement est celle mise habituellement en oeuvre (100 °C.min^{-1}) et l'expérience est conduite sous atmosphère d'azote afin de limiter tout phénomène de dé-nitruration. Les pièces obtenues ont un diamètre de 20 mm, une hauteur de 3-4 mm et ne présentent aucune fissure (Figure II-32).

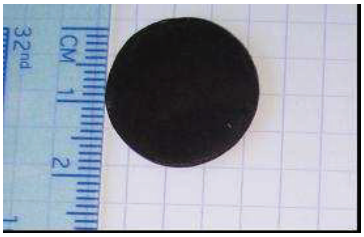


Figure II-32. Cliché numérique d'une pièce type élaborée à partir de SiBCN-1.

Afin de définir la gamme de température permettant d'élaborer des monolithes à porosité hiérarchisée, un test de consolidation de la poudre **SiBCN-1** a été réalisé depuis la température ambiante jusqu'à 1400 °C. La courbe dilatométrique correspondante est présentée en Figure II-33. L'échantillon obtenu est nommé **SiBCN-1-1400**.

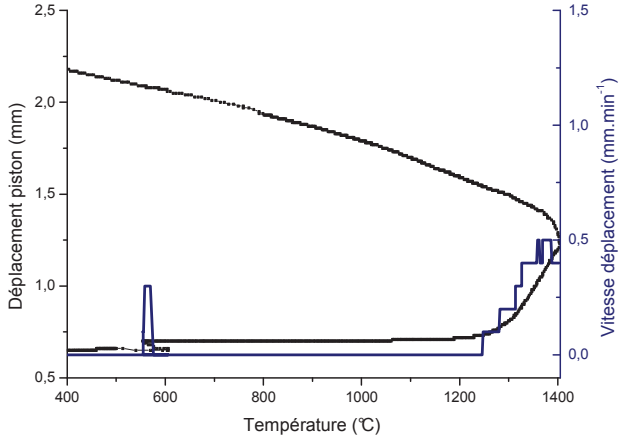


Figure II-33. Courbe dilatométrique enregistrée durant la consolidation de **SiBCN-1** jusqu'à 1400 °C.

Dans les conditions décrites précédemment, la densification de la poudre céramique commence à environ 1246 °C tandis que la vitesse de densification maximale est atteinte à environ 1376 °C pour la gamme de température balayée par cet essai.

Une analyse par pycnométrie à l'hélium de l'échantillon **SiBCN-1-1400** ne va pas dans le sens d'une densification massive du matériau lors de ce test (Tableau II-6).

Tableau II-6. Température de consolidation, densité et dureté Vickers des échantillons **SiBCN-1** et **SiBCN-1-1400**.

Echantillon	T consolidation (°C)	Densité Hélium ρ_h ($g.cm^{-3}$)	Dureté Vickers (MPa)
SiBCN-1	-	2,25 +/- 0,01	-
SiBCN-1-1400	1400	2,23 +/- 0,01	382 ± 49

La stabilité mécanique du monolithe **SiBCN-1-1400** a été évaluée selon un test dit de "Dureté Vickers". Ce test simple, généralement appliqué aux métaux, peut également être utile pour des mesures sur des matériaux céramiques poreux avec de très faibles charges.
Une dureté de Vickers (HV) d'environ 382 MPa est trouvée pour le monolithe **SiBCN-1-1400** (avec une charge appliquée de 0.5 kg). Ce résultat démontre que le matériau conserve une certaine porosité par rapport à des pièces denses Si/B/C/N élaborées récemment par SPS (HV > 1 GPa)[274-276]. Néanmoins, cette valeur va dans le sens d'un début de densification de l'échantillon.

Le monolithe **SiBCN-1-1400** a été caractérisé par DRX-BA afin d'estimer l'effet d'une consolidation à 1400 °C sur l'organisation de la porosité (Figure II-34).

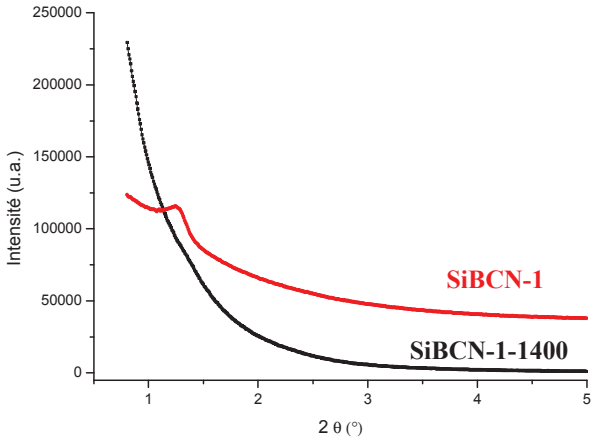


Figure II-34. DRX-BA des matériaux **SiBCN-1** et **SiBCN-1-1400**.

L'analyse du profil de DRX-BA de l'échantillon **SiBCN-1-1400** met clairement en avant la disparition de toute organisation au sein de la pièce élaborée à 1400 °C sous contrainte minimale. La répétition de l'analyse sur une coupe longitudinale de l'échantillon confirme également l'absence d'organisation au cœur de la pièce. Le diffractogramme des rayons X aux grands angles indique que le caractère amorphe a été conservé lors de l'élaboration de la pièce **SiBCN-1-1400**.

La Figure II-35 représente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote et la distribution de taille de pore de la pièce **SiBCN-1-1400** tandis que ses caractéristiques texturales sont consignées dans le Tableau II-7.

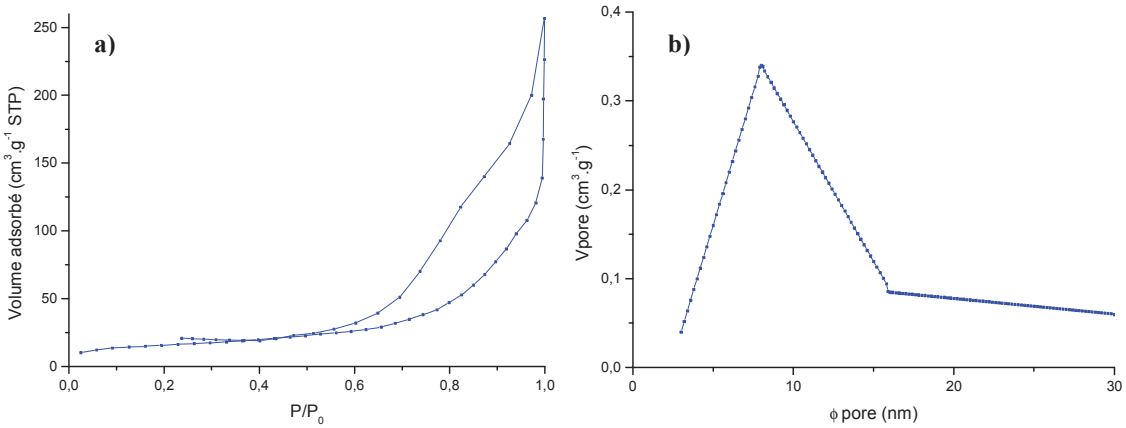


Figure II-35. a) Isotherme d'adsorption/désorption d'azote et b) distributions de taille de pores du monolithe **SiBCN-1-1400**.

L'isotherme du matériau **SiBCN-1-1400** présente une augmentation très progressive de la quantité adsorbée de gaz en fonction de la pression relative d'équilibre. La boucle d'hystérésis ne présente pas de palier en fin d'adsorption et indique probablement une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide. La consolidation par SPS à 1400 °C de la poudre céramique **SiBCN-1** a une importante répercussion sur les caractéristiques poreuses de la pièce élaborée. La surface spécifique est divisée par un facteur dix (54 $m^2.g^{-1}$) et le volume poreux chute également considérablement (0.20 $cm^3.g^{-1}$) lors de cette mise en forme. La distribution de taille de pore est large et centrée sur 7.7 nm.

Tableau II-7. Caractéristiques texturales de la poudre céramique **SiBCN-1** et du monolithe **SiBCN-1-1400** déterminées par mesures d'adsorption/désorption d'azote.

Echantillon	V_{poreux} ($cm^3.g^{-1}$)	$V_{méso}$ ($cm^3.g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre de pore max (nm)	Diamètre de pore moyen (nm)
SiBCN-1	0.78	0.73	544	4.6	4.6
SiBCN-1-1400	0.20	0.19	54	7.7	11.1

En accord avec les données de DRX-BA, les caractéristiques texturales et la courbe dilatométrique enregistrée lors du frittage par SPS à 1400 °C effectué sur la poudre **SiBCN-1**, l'élaboration de pièces à porosité ordonnée ne semble possible que dans une gamme de température plus faible.

Les consolidations suivantes ont été réalisées sous azote avec une vitesse d'échauffement de 100 $°C.min^{-1}$, une charge uni-axiale de 5 kN (16 MPa) appliquée dès le début de l'expérience et des températures maximales de 800, 900 et 1000 °C. Les conditions d'élaboration sont consignées dans le Tableau II-8. Les pièces obtenues ont un diamètre de 20 mm, une hauteur de 3-4 mm et ne présentent aucune fissure (Figure II-36).

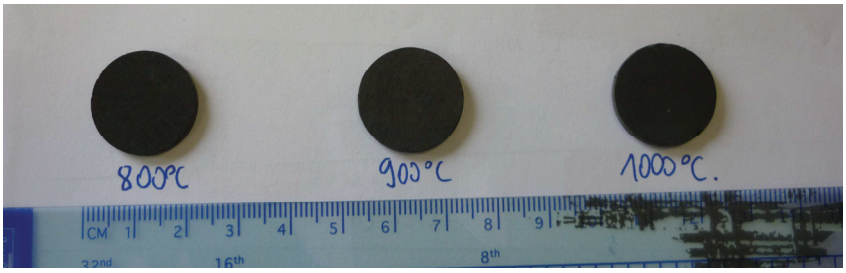


Figure II-36. Cliché numérique des pièces élaborées à 800 °C, 900 °C et 1000 °C.

Les courbes dilatométriques des échantillons **SiBCN-1-800**, **SiBCN-1-900** et **SiBCN-1-1000** (non montrées) ne présentent aucun déplacement du piston pendant l'ensemble de l'essai. Cette observation est cohérente avec l'absence de toute densification massive de l'échantillon et devrait garantir la conservation d'une porosité ordonnée.

Tableau II-8. Températures, pression appliquée et dureté Vickers.

Echantillon	T consolidation (°C)	Densité apparente ρ_a (g.cm^{-3})	Densité Hélium ρ_h (g.cm^{-3})	Porosité (%)	Dureté Vickers (MPa)
SiBCN-1-800	800	0.676	2.21 ± 0.01	69	16.7 ± 0.9
SiBCN-1-900	900	0.781	2.24 ± 0.01	65	21.8 ± 0.6
SiBCN-1-1000	1000	0.955	2.30 ± 0.01	58	22.6 ± 1.3

Les trois monolithes élaborés présentent une importante porosité (58-69 %) inversement proportionnelle à l'augmentation de la température de consolidation. De plus, les densités apparente et vraie augmentent logiquement avec la température de consolidation.

II.6.4. Caractérisation des monolithes

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons **SiBCN-1-800**, **SiBCN-1-900** et **SiBCN-1-1000** sont présentés sur la Figure II-37.

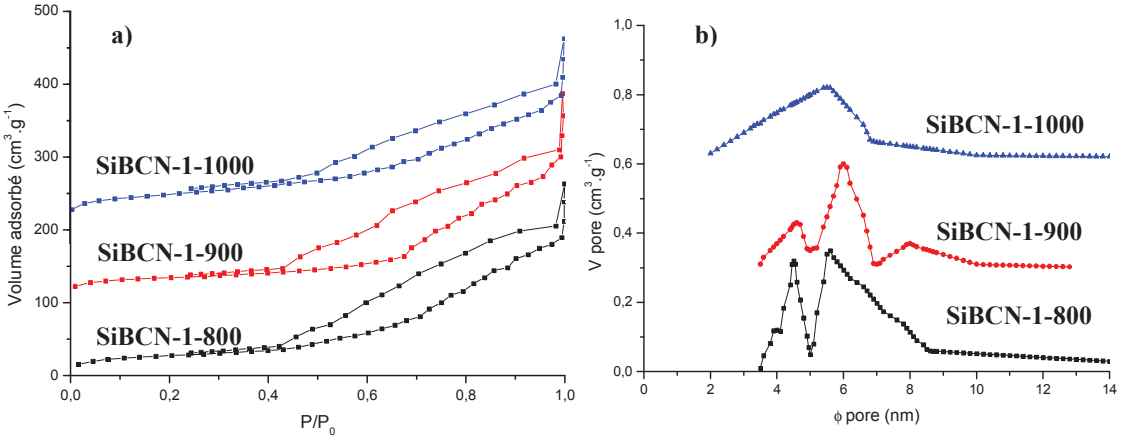


Figure II-37. a) Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et b) distributions de taille de pores (b) des monolithes **SiBCN-1-800, SiBCN-1-900** et **SiBCN-1-1000**.

Les isothermes des monolithes présentent une boucle d'hystérésis très large sans aucun palier aux hautes pressions relatives. La surface spécifique et le volume mésoporeux ont diminué après frittage, mais conservent des valeurs relativement élevées (Tableau II-9). Cette diminution de la surface spécifique est attribuée à la quasi disparition de la microporosité des monolithes. L'échantillon **SiBCN-1-800** élaboré à 800 °C possède une distribution de taille de pore centrée autour de deux valeurs : 4.6 nm, comme la poudre de départ, et 5.5 nm. Comme attendu, la disparition des micropores pendant la consolidation a engendré la formation de plus grands pores. Cette tendance est confirmée par la distribution de taille de pore de l'échantillon **SiBCN-1-900** fritté à 900 °C. La population centrée autour de 4.6 nm est encore diminuée au profit de pores plus grands (maximum centré sur 5.8 nm). L'échantillon **SiBCN-1-1000** possède, quant à lui, une distribution plus large centrée sur 6.5 nm. Ces données sont reportées dans le tableau II-9.

Tableau II-9. Caractéristiques texturales de la poudre céramique et des monolithes déterminées par mesures d'adsorption/désorption d'azote.

Echantillon	V_{poreux} ($cm^3.g^{-1}$)	$V_{méso}$ ($cm^3.g^{-1}$)	V_{macro} ($cm^3.g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre de pore max (nm)	Diamètre de pore moyen (nm)
SiBCN-1	0.78	0.73	-	544	4.6	4.6
SiBCN-1-800	0.35	0.33	0.70	154	5.5	6.4
SiBCN-1-900	0.31	0.30	0.53	123	5.8	6.2
SiBCN-1-1000	0.25	0.24	0.37	171	5.1	6.5

Le volume macroporeux est formé par coalescence partielle des particules. La consolidation de la structure est le résultat d'un effet Joule intense aux points de contact entre les particules voisines. Afin d'estimer ce volume macroporeux, V_{macro} (Tableau II-9), la relation suivante a été utilisée :

$$V_{macro} = 1/\rho_a - 1/\rho_h - V_{méso}$$

Où $1/\rho_a$ et $1/\rho_h$ sont respectivement les densités apparente et mesurée par pycnométrie à l'hélium (Tableau II-9) et $V_{méso}$ le volume mésoporeux. Cette relation est valide car le volume microporeux peut ici être négligé.

Les monolithes **SiBCN-1-800, SiBCN-1-900** et **SiBCN-1-1000** ainsi que la poudre de départ ont été caractérisés par DRX aux bas angles (Figure II-38).

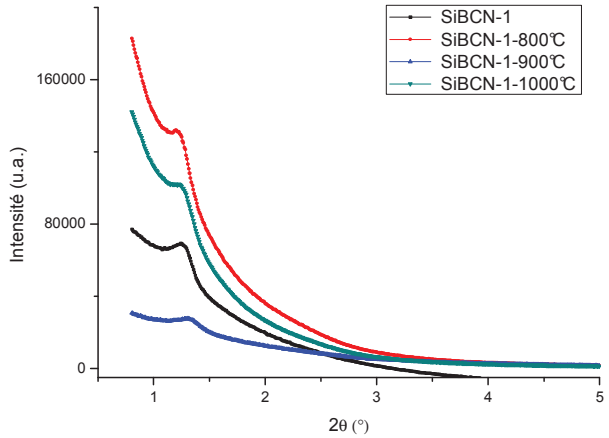


Figure II-38. DRX-BA des matériaux **SiBCN-1**, **SiBCN-1-800, SiBCN-1-900** et **SiBCN-1-1000**.

L'allure des courbes de diffraction aux bas angles des trois monolithes est similaire et présente un pic de réflexion. Ce pic, semblable à la celui de la poudre de départ bien que légèrement moins intense, peut être attribué au plan (100) dans une symétrie 2-D hexagonale et indique un maintien de l'organisation à grande échelle. La température de consolidation étant inférieure ou égale à celle de pyrolyse de la poudre, aucune diminution du paramètre de maille n'est observée lors de la mise en forme.

La Figure II-39 illustre l'observation des monolithes en microscopie électronique en transmission. Les clichés mettent en évidence l'importante porosité des monolithes. Malgré des problèmes d'observation liés à l'épaisseur des échantillons, une distribution poreuse ordonnée peut être identifiée ponctuellement (cercle bleu, Figure II-39.a).

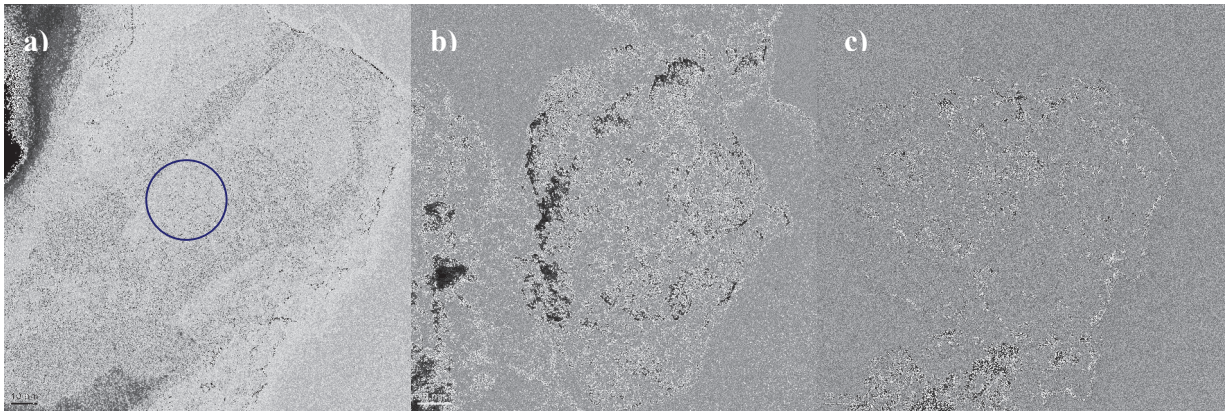


Figure II-39. Clichés TEM des monolithes **SiBCN-1-800, SiBCN-1-900** et **SiBCN-1-1000**.

Les clichés de microscopie électronique à balayage (Figure II-40) confirment l'existence d'une macroporosité de taille essentiellement submicronique et ne révèlent aucun phénomène de grossissement de grain puisque le frittage flash privilégie les réactions de surface. Comme attendu, les clichés attestent de la formation de points de contact entre les grains dès 800 °C (marqués en bleu sur les images). Cette tendance semble s'intensifier avec l'augmentation de la température de travail.

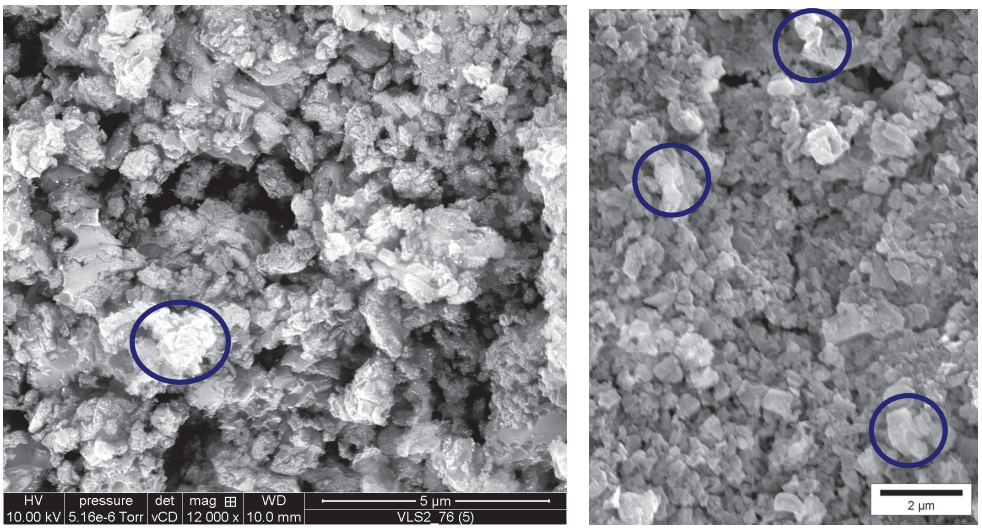


Figure II-40. Clichés de MEB des monolithes **SiBCN-1-800, SiBCN-1-900** et **SiBCN-1-1000**.

Les températures d'élaboration et la valeur de contrainte mises en oeuvre (16 MPa) étant modérées, la mésoporosité du matériau est préservée dans une bonne mesure (33-45 %) tandis que la consolidation de l'édifice par coalescence partielle des particules génère de la macroporosité. L'élimination des micropores au profit des mésopores provoque une légère augmentation du diamètre de ces derniers conformément aux observations effectuées lors du traitement thermique des composés mésoporeux[277]. La diminution de la surface spécifique est essentiellement liée à la disparition de la microporosité ouverte accompagnée également de celle de la porosité fermée qui se manifeste par un léger accroissement de la densité à l'hélium (Tableau II-8).

La stabilité thermique du monolithe **SiBCN-1-800** a été déterminée par ATG-Haute Température jusqu'à 1700 °C sous atmosphère d'azote (Figure II-41).

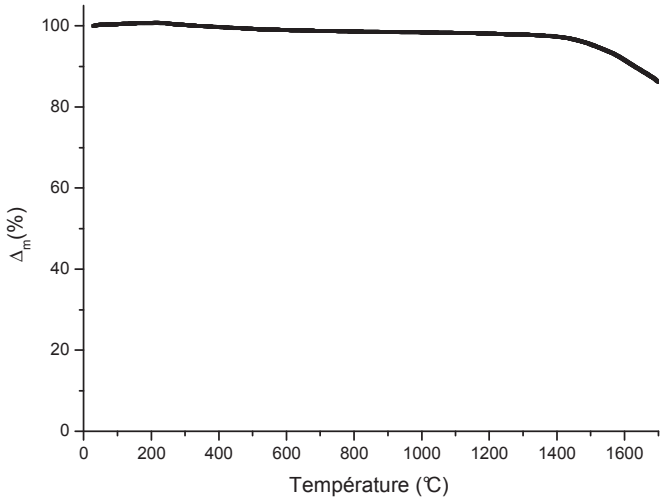


Figure II-41. ATG-HT de la pièce **SiBCN-1-800** enregistrée sous atmosphère d'azote (25-1700 °C).

La stabilité thermique de la pièce **SiBCN-1-800** est très similaire à celle de la poudre **SiBCN-1**. En effet, l'échantillon montre une faible perte de masse (~ 2.0 wt%) à 1200 °C, attribuée à l'élimination d'eau chimi/physisorbée ainsi qu'à une probable dérive de l'appareil en raison de la faible masse de monolithe analysé. Le traitement de la pièce à plus haute température entraîne alors une décomposition en deux étapes. La première perte de masse continue et lente (2.6 wt%) observée jusqu'à 1500 °C est probablement causée par l'évaporation d'espèces contenants de l'oxygène comme B_2O_3, SiO_2 et/ou CO[81], tandis que la seconde (7.0 %) enregistrée entre 1500 et 1700 °C est rapide et est sans doute liée à la carboréduction de la phase Si_3N_4 en SiC.

La stabilité mécanique des monolithes **SiBCN-1-800, SiBCN-1-900** et **SiBCN-1-1000** a finalement été évaluée selon un test dit de "Dureté Vickers". De façon peu surprenante, cette dureté (Tableau II-8) est dépendante de la température d'élaboration. Une augmentation de la température de 800 à 1000 °C induit une augmentation de la dureté à hauteur de 35 %, de 16.7 à 22.6 MPa sans diminution de la surface spécifique. En accord avec les clichés de microscopie électronique, la résistance significative des monolithes suggère la formation de liaisons inter-particulaires fortes lors du traitement de la poudre céramique par SPS.

II.7. Conclusion

Le présent chapitre a décrit l'intérêt de coupler le procédé de nanomoulage à une technique de frittage flash pour élaborer des poudres mésoporeuses de carbonitrure de bore et de silicium puis les monolithes à porosité hiérarchisée correspondants. Le travail s'est focalisé sur deux systèmes polymériques différents, à savoir : $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ (Polymère **A**) et $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (Polymère **B**).

Dans un premier temps, il a été démontré, caractérisations à l'appui, comment l'amidure de lithium $LiNH_2$ pouvait être un réactif de choix en substitution de l'ammoniac pour la synthèse du polymère **B** et plus généralement pour celle des polyborosilazanes de formule chimique $[B(C_2H_4SiRNH)_3]_n$ (R = H, CH_3 ; C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2). Dans un deuxième temps, la conversion polymère→céramique du polyborosilazane **A** a été étudiée par infrarouge à transformée de Fourier, résonance magnétique nucléaire des noyaux ^{11}B, ^{13}C et ^{29}Si ainsi que par couplage analyse thermogravimétrique – chromatographie gazeuse/spectroscopie de masse. Ce travail a mis en avant les évolutions structurales ayant lieu lors de la pyrolyse du polymère **A** et a justifié l'utilisation du polymère **B** pour le procédé de nanomoulage notamment en raison d'un plus important rendement céramique. L'étude des deux étapes clé du nanomoulage, à savoir l'imprégnation et l'élimination du template a permis de générer un matériau mésoporeux Si/B/C/N amorphe avec une importante surface spécifique (544 $m^2.g^{-1}$), une distribution de taille de pore centrée sur 4,6 nm et un volume poreux élevé (0.78 $cm^3.g^{-1}$). Cette céramique présente, par ailleurs, une bonne stabilité thermique jusqu'à 1180 °C sous azote comme démontré par ATG-Haute Température.

Lors d'une deuxième partie, les poudres céramiques générées ont été utilisées pour l'élaboration de monolithes à porosité hiérarchisée par Spark Plasma Sintering. Un travail à faible charge (16 MPa) et basses températures (800-1000 °C) a permis la conservation d'une surface spécifique notable (jusqu'à ~ 170 $m^2.g^{-1}$) et d'une distribution relativement étroite de taille de pore. La formation de liaisons inter-particulaires fortes dès les plus basses températures confère aux pièces céramiques des valeurs de dureté d'environ 16-23 MPa. La performance des supports de catalyse ou de filtration étant fortement dépendante du volume poreux et de la taille de pore (afin de permettre une diffusion rapide des espèces), de tels monolithes satisfont tout à fait ces exigences.

En dépit de résultats encourageants, l'association du procédé de nanomoulage à une technique de frittage flash engendre quelques inconvénients. Si la stratégie s'avère tout d'abord coûteuse en termes de temps, elle comporte surtout une étape d'élimination du template sous ammoniac qui peut notamment altérer les propriétés de la phase Si/B/C/N. En accord avec ces conclusions, l'idée d'une synthèse directe s'est imposée. Le chapitre suivant démontrera comment l'utilisation d'un bloc copolymère organique peut permettre la synthèse sans étape intermédiaire de matériaux structurés de type carbure de silicium SiC.

Chapitre III

Synthèse directe de films micro-/mésoporeux

Index

III.1. INTRODUCTION *126*

III.2. PROPRIÉTÉS D'AUTO-ASSEMBLAGE DU COPOLYMÈRE TRIBLOC « SBS » *128*
III.2.1. Description du SBS ***128***
III.2.2. Pré requis ***129***
III.2.3. Caractérisation des films de SBS élaborés ***130***
III.2.4. Partie expérimentale ***134***

III.3. LA PRÉPARATION DES FILMS HYBRIDES SBS-POLYCARBOSILANE *135*
III.3.1. Contexte et conditions opératoires ***135***
III.3.1.1. L'Allylhydropolycarbosilane (AHPCS) 135
III.3.1.2. Stratégie 141
III.3.2. Caractérisations des films hybrides ***143***
III.3.2.1. Caractérisation des hybrides **(1)**/**(2)** et **(1t)**/**(2t)** 143
III.3.2.2**.** Caractérisation des hybrides **(3)** et **(3t)** 147
III.3.2.3. Solubilisation de l'AHPCS dans le système SBS 148
III.3.3 Partie expérimentale ***150***

III.4. LA CONVERSION POLYMÈRE-CÉRAMIQUE *151*

III.5. CARACTÉRISATION DU MATÉRIAU OBTENU *153*
III.5.1. Traitement 1 ..... ***153***
III.5.1. Traitement 2 ..... ***155***
III.5.3. Partie expérimentale ***157***

III.6. CONCLUSION *158*

III.1. Introduction

Les blocs copolymères ont très largement attiré l'attention lors des dernières décennies en raison de leurs capacités à s'auto-assembler en domaines hautement ordonnés à l'échelle moléculaire[148,150]. Le type et la dimension des structures dépendent notamment de la fraction volumique de chaque composant ainsi que de la longueur et de l'architecture de chaque bloc. Ce potentiel a récemment été exploité pour la synthèse de céramiques mésoporeuses de type non-oxyde. Un large nombre de nouveaux matériaux à morphologies contrôlées peuvent en effet être produits en solubilisant sélectivement une espèce dans une phase du bloc copolymère. Dans le cas particulier de la synthèse de céramiques, le bloc copolymère est alors envisagé comme un agent structurant et le polymère inorganique comme précurseur céramique.

Cette stratégie a principalement été suivie par Wiesner et *al.* ainsi que Wan et *al.*. Leurs travaux se sont intéressés à l'élaboration de carbonitrures de silicium (Si/C/N) mésoporeux à partir d'un polysilazane commercial, le Céraset®, et de divers blocs copolymères[168-170,172-174]. Wiesner et *al.* ont été les premiers à décrire la synthèse de nanocomposites mésostructurés de morphologies hexagonale, lamellaire et même hexagonale inverse à partir d'un bloc copolymère de type polyisoprène-*b*-polydiméthylaminoéthylméthacrylate (ou PI-*b*-PDMAEMA)[168-170]. Une céramique de type Si/C/N présentant un arrangement hexagonal de pores cylindriques a été obtenue par pyrolyse d'un hybride organique-inorganique dans lequel le polymère précéramique décrivait une structure continue[168]. Lors de travaux complémentaires, l'utilisation de blocs copolymères analogues de type polyisoprene-*b*-polyéthylène glycol (ou PI-*b*-PEO)[170,172] et polybutadiène-*b*-polyéthylène glycol (ou PB-*b*-PEO)[173,174] a conduit à l'élaboration de différentes morphologies lamellaires et hexagonales.

Dans ce chapitre, l'utilisation d'un copolymère tribloc commercial, le poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-styrène) (PS-*b*-PB-*b*-PS ou SBS), sera envisagée pour la synthèse de céramiques mésoporeuses ordonnées de type carbure de silicium (Si/C). Cette étude, réalisée à partir d'un polymère précéramique commercial, posera les bases pour étudier l'auto-assemblage de polymères précéramiques synthétisés à l'institut afin de générer des céramiques en particulier autour du système Si/B/C/N.

La première partie de l'étude sera consacrée à la description des propriétés d'auto-assemblage du bloc copolymère. Une attention particulière sera accordée à l'influence des différents paramètres opératoires et à la caractérisation complète des films minces obtenus. L'incorporation sélective d'un précurseur de type polycarbosilane (PCS) au système microphasé de SBS génèrera des films hybrides organique/inorganique de morphologie particulière. Une partie de ce chapitre s'intéressera donc à l'élaboration et la caractérisation de tels films. Par ailleurs, une discussion sera engagée sur l'influence d'un éventuel traitement thermique post-évaporation ainsi que sur la distribution du précurseur inorganique dans l'architecture du bloc copolymère organique. L'élimination contrôlée de ce dernier devra permettre de générer, dans la morphologie choisie, une céramique de type Si/C. Une dernière partie se penchera sur les conditions de traitement des films hybrides ainsi qu'à la caractérisation des carbures de silicium produits.

III.2. Propriétés d'auto-assemblage du copolymère tribloc « SBS »

III.2.1. Description du SBS

Le copolymère tribloc SBS est un élastomère thermoplastique commercial connu depuis plusieurs décennies et constitué de blocs de polystyrène et de polybutadiène. Plusieurs études ont déjà montré que les propriétés d'auto-assemblage du SBS pouvaient générer de nombreuses morphologies (cubique, hexagonale, lamellaire ou bicontinue) de dimensions nanométriques ordonnées à grande échelle[278-280].

L'échantillon utilisé dans cette étude est un « SBS tribloc » linéaire (Kraton D-1101 de la société Kraton Polymers®), caractérisé par une masse moléculaire moyenne (M_w) de 162000 g.mol^{-1}, un indice de polydispersité (M_w/M_n) de 1.13 et une fraction massique de polystyrène (w_{PS}) de 31.7 % (Figure III-1).

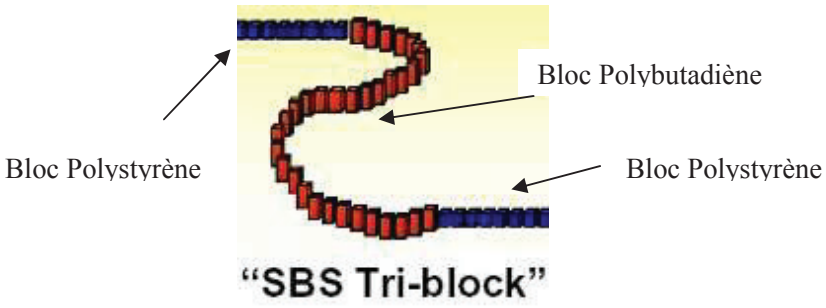


Figure III-1. Structure schématisée du « SBS tribloc » linéaire (Kraton D-1101).

Une analyse RMN ^{1}H de ce matériau indique un ratio molaire de butadiène sur styrène de 4.1 : 1.0, permettant de déduire une structure du type $PS_{246}PB_{2045}PS_{246}$. Par ailleurs, le bloc polybutadiène est composé approximativement de 14 mol% de segments 1,2-polybutadiène et 86 mol% de segments 1,4-polybutadiène. Une spectroscopie de corrélation hétéronucléaire (HSQC) sans découplage ^{13}C permet d'estimer un rapport de population cis/trans 1,4-butadiène de 45:55.

III.2.2. Pré requis

La formation de structures régulières par séparation de phases à l'échelle micrométrique est un phénomène complexe. Afin de se placer dans les conditions optimales, il est nécessaire de vérifier un certain nombre de paramètres.

Le premier paramètre concerne la miscibilité entre le bloc copolymère et le solvant. Celle-ci est dirigée par le paramètre d'interaction polymère-solvant χ_{ps}:

$$\chi_{ps} = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2/RT + 0{,}34$$ [281]

où le premier terme représente le composant enthalpique et le second le composant entropique ; V_1 est le volume molaire du solvant, R la constante de gaz, et δ_i le paramètre de solubilité (i = polymère ou solvant). La capacité de solubilisation d'un solvant pour un soluté donné est un paramètre également essentiel. Pour cette étude, le toluène a été choisi car il solubilise idéalement le polycarbosilane utilisé dans cette étude. En accord avec la littérature, les paramètres de solubilité du PS, du PB et du toluène valent respectivement[282] : 16.0-17.6, 17.0-19.8 et 18.2 $MPa^{1/2}$ [281] tandis que le volume molaire V_1 du toluène vaut 102.95 cm^3.

On peut ainsi trouver que les valeurs χ_{ps} pour le PS et le PB dans le toluène sont essentiellement équivalentes, ~ 0.365 ± 0.005. De plus, en utilisant le critère de Florry-Huggins pour une miscibilité totale solvant-polymère ($\chi_{ps} < 0.5$), le solvant est non sélectif pour les deux blocs du copolymère et par conséquent n'induit pas d'orientation préférentielle. Ainsi, la théorie de Fredrickson et Leibler[283] peut être utilisée. On trouve χN par la relation suivante[284]:

$$\chi N = \alpha\,(M_{W,PS}v_{PS} + M_{W,PB}v_{PB})$$

avec $M_{W,PS}$ ($M_{W,PB}$) la masse moléculaire moyenne du bloc PS (PB) et v_{PS} (v_{PB}) le volume spécifique de PS (PB) = 0.9199 (1.138) cm^3. Pour l'échantillon utilisé, $M_{W,PS}$ = 51354 $g.mol^{-1}$ et $M_{W,PB}$ = 110646 $g.mol^{-1}$. A température ambiante (T = 25 °C), une valeur de χN = 275 peut être calculée et place l'échantillon dans un domaine d'importante ségrégation. Sur la base de ces critères, nous avons cherché à élaborer des films de SBS pur avant d'entreprendre l'ajout du polymère précéramique.

III.2.3. Caractérisation des films de SBS élaborés

Dans les conditions optimales d'élaboration, c'est-à-dire pour une évaporation très lente du toluène, un film de SBS de quelques micromètres d'épaisseur montrant une microstructure bien définie peut être obtenu.

La Figure III-2 montre une image type enregistrée par Microscopie à Force Atomique (MFA) pour un tel film.

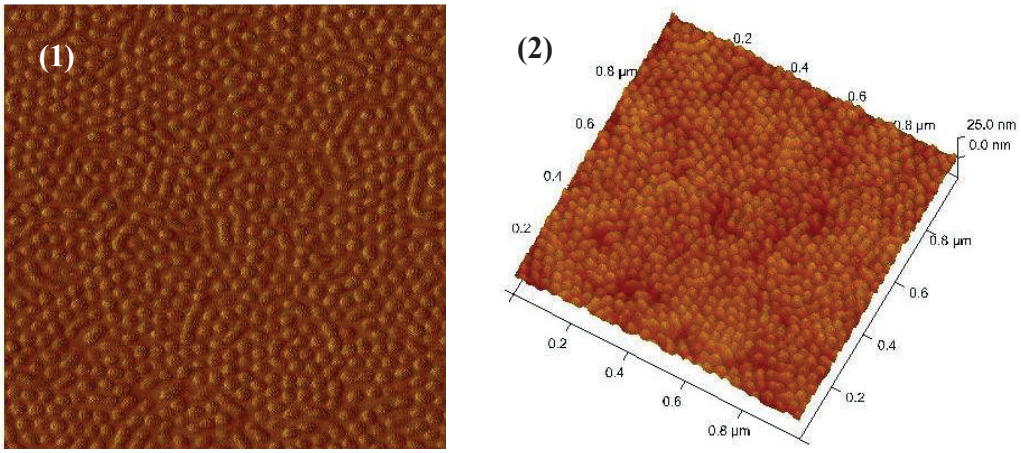


Figure III-2. Image MFA de phase **(1)** et topologique **(2)** en mode tapping (à chocs) d'un film de SBS ; échelle : 1 µm.

L'image MFA du film de SBS **(1)** présente une série de disques de faible contraste relativement bien dispersés et entourés d'une matrice continue à fort contraste. Ces disques correspondent à l'extrémité de domaines de PS qui s'auto-organisent selon des cylindres d'environ 21.4 nm de diamètre dans une matrice de PB. Vus le long de leurs axes, les cylindres forment un réseau hexagonal avec une distance de répétition moyenne d'environ 34.8 nm. Par ailleurs, l'image en topologie **(2)** confirme la présence de cylindres émergeants d'une matrice.

La microscopie à force atomique n'apportant que des informations structurelles locales, les films de SBS ont été analysés par diffusion des rayons X aux bas angles (SAXS) afin de confirmer la morphologie cylindrique hexagonale (Figure III-3).

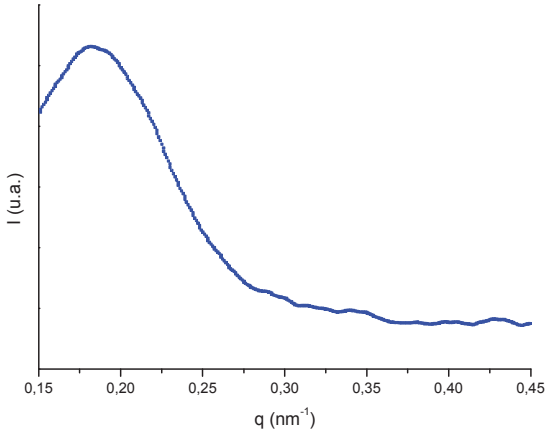


Figure III-3. SAXS d'un film de SBS. La surface de l'échantillon est normale à la direction du faisceau; le vecteur de diffraction q est donné selon la formule $q = (4\pi/\lambda).\sin(\theta)$, où 2θ est l'angle de diffusion et λ = 0,154 nm la longueur d'onde de radiation.

Le signal de diffusion mesuré pour le film de SBS a été obtenu par soustraction du blanc. Malgré un temps d'acquisition prolongé, seul un intense pic de diffusion à q = 0.182 nm^{-1} est clairement identifié. En admettant que le système décrit un réseau hexagonal parfait, une distance de répétition d_{10} d'environ 34.5 nm peut ainsi être déterminée (Tableau III-1). Celle valeur est en accord avec les observations faites par MFA ($d_{10\text{-MFA}}$ = 34.8 nm). Par ailleurs, la valeur du rayon des cylindres peut également être calculée à partir du paramètre de maille et de la fraction volumique de PS (ϕ_{PS} = 0.296) :

$$R = d_{10}.[3\phi_{PS}/2\pi.\sqrt{3}]^{1/2} = 9.9 \text{ nm}$$

Ce rayon est également en accord avec les observations faites par MFA (10,7 nm).

Tableau III-1. Distances de répétition et rayons des cylindres de PS déterminés pour les films de SBS brut et traité thermiquement (SBS-t).

Echantillons	q (nm^{-1})	d_{10} (nm)	$R_{\text{cylindre PS}}$ (nm)
SBS	0.182	34.5	9.9
SBS-t	0.166	37.8	10.8

L'ensemble de ces résultats confirme les travaux menés sur des copolymères tribloc SBS de composition équivalente[285]. Il pouvait également être prédit théoriquement[286].

Un traitement thermique à basse température (100-200 °C) est souvent appliqué aux films après l'évaporation du solvant. Ce traitement, qui vise en premier lieu à éliminer les derniers résidus de solvant, confère une certaine mobilité aux chaînes du bloc copolymère et peut induire une amélioration générale de l'organisation à grande échelle des morphologies obtenues.
En accord avec des travaux déjà établis[287,288], un traitement isotherme sous atmosphère d'azote de 24 h à 120 °C (au dessus de la température de transition vitreuse du polystyrène T_g = 95 °C), a été choisi pour ce traitement thermique. Une atmosphère inerte a ici été utilisée pour pouvoir traiter thermiquement les films hybrides PCS/SBS par la suite.

La Figure III-4 montre une image type enregistrée par Microscopie à Force Atomique (MFA) pour un film de SBS traité thermiquement (abrégé SBS-t par la suite).

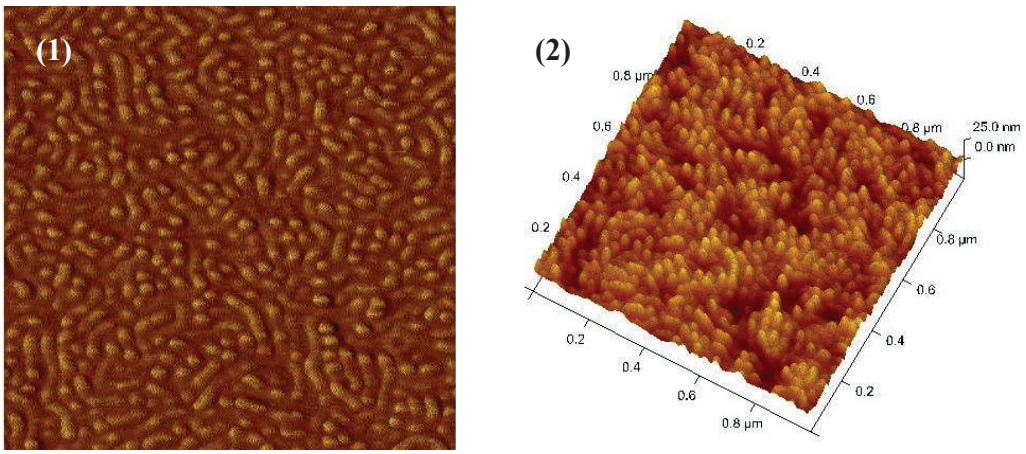


Figure III-4. Image MFA de Phase **(1)** et topologique **(2)** en mode tapping (à chocs) d'un film de SBS-t; échelle : 1 µm.

Le traitement thermique à 120 °C (sous atmosphère d'azote) d'un film présentant un arrangement hexagonal de cylindres orientés perpendiculairement par rapport au substrat génère une morphologie duplex. Les contrastes ayant été conservés, l'image de MFA montre à présent un mélange de cylindres de PS, d'environ 22.0 nm de diamètre, orientés parallèlement et perpendiculairement par rapport à la surface du film traité. Il est intéressant de noter une légère augmentation du diamètre des cylindres lors du traitement thermique. Cette observation sera discutée plus loin dans le présent chapitre. Par ailleurs, l'organisation générale révélée par l'image de MFA suggère un changement d'orientation des cylindres de PS sans changement morphologique lors du traitement thermique. Ce dernier améliore la mobilité du polymère en l'absence de solvant et fournit un temps supplémentaire pendant lequel la morphologie du film

peut évoluer vers un état thermodynamique plus stable. Ici, la réorientation des cylindres de PS parallèlement à la surface du substrat est favorisée car elle permet de minimiser les énergies interfaciales et évite les interactions défavorables entre le PS et l'air[289]. Lors du refroidissement, et notamment quand la température devient inférieure à la température de transition vitreuse du PS, le PS est vitrifié et aucune réorientation supplémentaire ne peut se produire, ce qui verrouille l'orientation des cylindres.
Cette observation avait également été faite par Kim et *al.* pour un système SBS similaire[290]. Suivant le degré d'ordre initial, les auteurs avaient constaté une réorientation encore plus marquée des cylindres de PS pour un traitement post-évaporation de 18 h à 140 °C sous vide.

Le film de SBS traité thermiquement a également été analysé par SAXS afin de confirmer l'observation faite par MFA (Figure III-5).

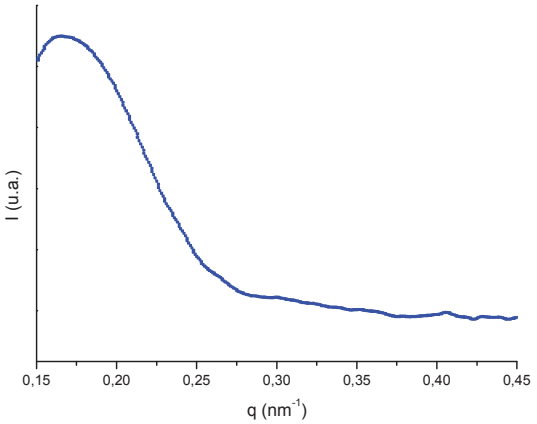


Figure III-5. SAXS d'un film de SBS-t.

Le signal de diffusion mesuré pour le film de SBS-t ne présente pas de différence significative par rapport à celui du film de SBS brut. Un pic de diffusion à q = 0.166 nm^{-1} permet de calculer une distance de répétition d_{10} d'environ 37.8 nm et un rayon d'environ 10.8 nm pour les cylindres de PS (Tableau III-1) en accord avec les observations faites par MFA ($R_{Cylindre\text{-}MFA}$ = 11-11.5 nm). Ceci confirme que la morphologie du film de SBS n'a pas évolué durant le traitement thermique.

Conformément aux valeurs du Tableau III-1, le traitement thermique du film de SBS augmente la distance de répétition et le rayon des cylindres de PS. Cette augmentation peut être attribuée à des effets de « non-équilibre » associés à l'évaporation du solvant comme suggéré par Shibayama et *al.*[291]. Les auteurs ont démontré, en accord avec la thermodynamique, que la distance de

répétition augmentait lorsque la concentration du solvant diminuait[291]. Néanmoins, en dessous d'une concentration critique en solvant (~ 25 wt%), la distance de répétition n'augmentait plus lorsque l'évaporation était poursuivie. Les auteurs ont attribué cet effet à des limitations cinétiques quand la mobilité du polymère n'était plus suffisante pour permettre des ajustements morphologiques. Un traitement thermique post-évaporation permet alors de s'affranchir de ces contraintes cinétiques et mène à une augmentation de la distance de répétition en accord avec la thermodynamique.

Malgré un matériau SBS à haute masse moléculaire (pour lequel un changement de morphologie est énergétiquement favorable) et un long palier isotherme (24 h), l'ensemble des résultats de cette partie laisse penser que la réorientation des domaines de PS est difficile et qu'elle a seulement été initiée. Cette observation confirme les études sur le traitement thermique post-évaporation menées par Hajduk et *al.*[292] ainsi que Sakurai et *al.*[293]. Il semble que les barrières d'énergie libre mises en jeu lors des changements d'orientation soient considérables et que de tels phénomènes se produisent très lentement et/ou soient limités pour un traitement à température modérée. Par ailleurs, il est possible que les orientations parallèles et perpendiculaires des cylindres de PS soient en équilibre dans une gamme étroite de température autour de 120 °C.

III.2.4. Partie expérimentale

Le SBS est séché sous vide à 60 °C pendant la nuit avant toute manipulation. Les films du copolymère tribloc ont été élaborés par dépôt à la « goutte » d'une solution à 5 wt% dans le toluène. Lors d'une procédure typique, ~ 50 µL de solution sont déposés sur un support de type Téflon contenu dans un dessiccateur au fond duquel quelques gouttes de toluène ont été déposées. Après évaporation du solvant, les films sont soumis à un traitement à 120 °C pendant 24 heures sous atmosphère d'azote.

III.3. La préparation des films hybrides SBS-polycarbosilane

III.3.1. Contexte et conditions opératoires

Récemment, la littérature a fait écho de l'introduction sélective de différentes espèces dans une phase de blocs copolymères de type SBS. En 2006, Yang et *al.* ont ainsi discuté de l'incorporation d'un ester de type rosine dans un copolymère tribloc possédant une morphologie hexagonale afin d'améliorer ses propriétés d'adhésion[287]. Plus récemment, Peponi et *al.* ont conservé la morphologie hexagonale d'un copolymère tribloc SBS équivalent lors de la dispersion de nanoparticules d'argent dans les domaines de polystyrène afin de générer un nanocomposite possédant des caractéristiques conductrices intéressantes[294,295].

Dans un premier temps, nous détaillerons les propriétés du polymère précéramique utilisé dans cette étude et surtout son comportement thermique pendant sa conversion en céramique – étape clef dans l'élaboration de matériaux par auto-assemblage.

III.3.1.1. L'Allylhydropolycarbosilane (AHPCS)

La partie suivante propose une étude sur l'introduction sélective d'un polymère précéramique de type polycarbosilane (PCS) dans le système microphasé SBS présenté précédemment. Cette étude est particulièrement novatrice, car le SBS n'a jamais été associé à un polymère précéramique. Le précurseur de carbure de silicium (SiC) utilisé dans cette étude est l'Allylhydrydopolycarbosilane (AHPCS) SMP-10 de la société Starfire Systems® Incorporation (Malta, New York, USA, Figure III-5).

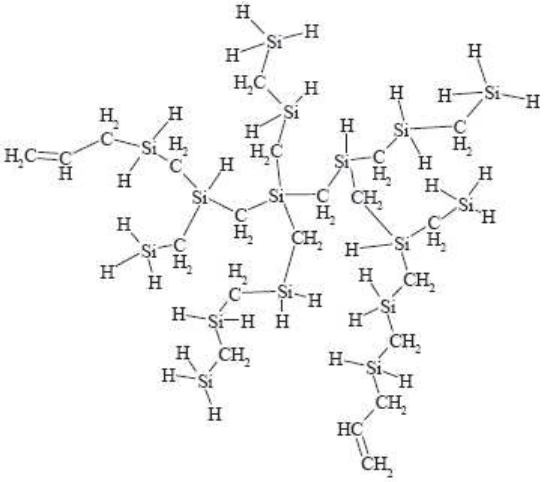


Figure III-5. Structure de l'AHPCS.

Ce polymère a été sélectionné pour sa haute pureté et sa conversion en carbure de silicium SiC stoechiométrique, i.e., sans silicium et carbone libre, comme dans la plupart des carbures de silicium obtenus à partir de polycarbosilanes. Il s'agit d'un polymère liquide jaune légèrement visqueux. Ses propriétés les plus importantes sont listées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2. Propriétés de l'AHPCS.

M_w (g.mol^{-1})	Densité	Apparence	Viscosité (cps)	Solubilité	Point éclair (°C)	Absorption d'humidité	Tension de surface (dynes.cm^{-2})
1500 - 3000	0,998	Liquide jaune	80 – 100	Hexane, THF, Toluène ; insoluble dans l'eau	89	< 0,1 %, 24 h à t.ambiante	30

Grâce à son excellente solubilité dans les solvants organiques communs, l'AHPCS a déjà été utilisé pour la synthèse de matériaux structurés poreux[69,139,296]. Par ailleurs, la présence de groupes Si-H et allyles dans la structure de l'AHPCS permettent la réticulation de l'AHPCS pendant la pyrolyse *via* des réactions d'hydrosylilation (Equation **(1)**).

$$\equiv Si\text{-}H + Si\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 \rightarrow Si\text{-}\ CH_2\text{-}\ CH_2\text{-}\ CH_2\text{-}Si\equiv \qquad \textbf{(1)}$$

Ce polycarbosilane est converti en carbure de silicium amorphe entre 850 et 1200 °C avec des rendements céramiques de l'ordre de 72-78 wt%. La Figure III-6 présente la courbe ATG de l'AHPCS enregistrée l'un d'un traitement thermique sous argon jusqu'à 1000 °C.

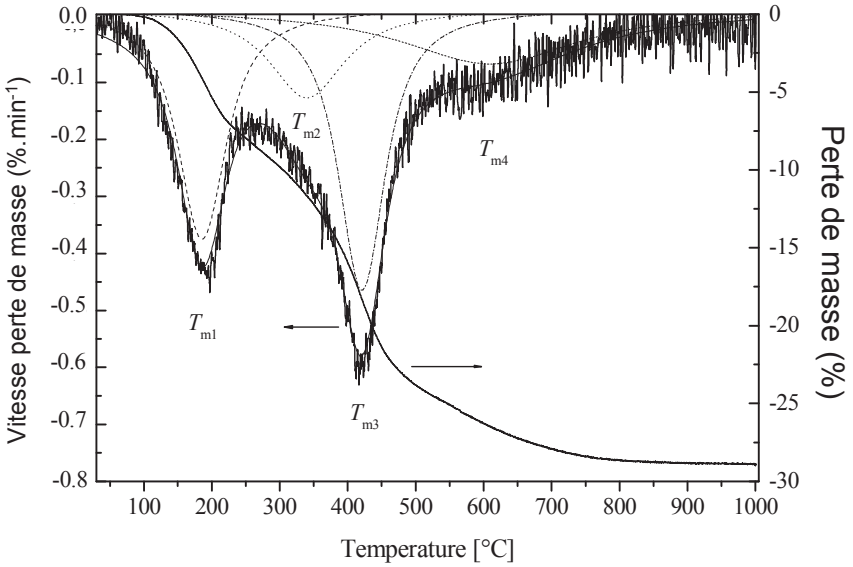


Figure III-6. ATG sous argon du PCS jusqu'à 1000 °C (5 °C.min^{-1}).

Initialement, l'AHPCS est un polycarbosilane modifié par une oléfine dont la pyrolyse sous atmosphère inerte conduit à un carbure de silicium stoechiométrique. Par chauffage à environ 250 °C, le polymère se transforme en un solide partiellement réticulé jaune. Un chauffage supplémentaire à 350 °C termine sa réticulation et s'accompagne d'une perte de masse de 13.0 wt%. Une deuxième perte de masse (13.5 wt%) et une troisième (2.0 wt%) achève la conversion de l'AHPCS en SiC amorphe à 1000 °C.

D'après la courbe DTG complétant la Figure III-6, trois étapes principales gouvernent le processus de transformation en céramique : deux pics principaux représentant un maximum de vitesse de perte de masse et un pic plus diffus vers 600 °C. Après déconvolution de la courbe DTG, quatre pics peuvent être identifiés. La première perte de masse est associée à un pic alors que la seconde est associée à trois pics consécutifs. Ces pics se chevauchent, ce qui indique la « dépendance » des réactions associées à chacun de ces pics. Nous avons couplé les expériences d'ATG avec un système de chromatographie en phase et une spectrométrie de masse afin de corréler les étapes identifiées avec le dégagement de co-produits gazeux pendant la pyrolyse (Figure III-7).

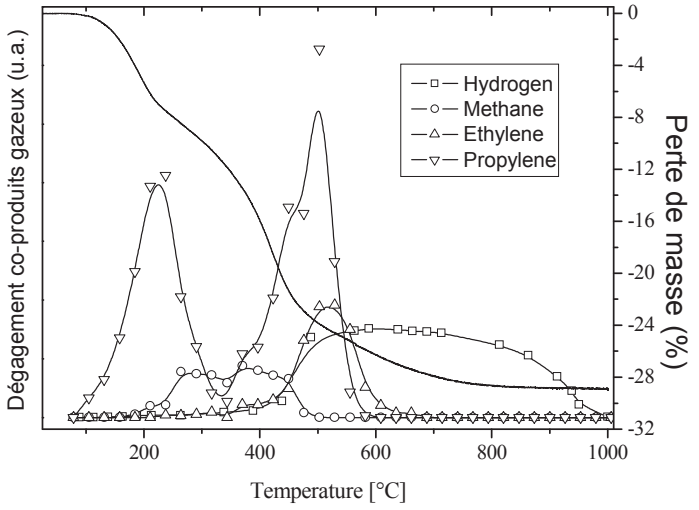


Figure III.7. Profils CG/SM de la décomposition sous azote du polymère A (1 °C min^{-1} jusqu'à 1000 °C).

La première perte de masse est associée à un dégagement d'une espèce gazeuse avec des *m/*z = 39, 41 et 42 qui peuvent être attribuées au propylène en se basant sur la structure de l'AHPCS. Un produit gazeux avec un *m/z* = 15 et 16 est aussi identifié entre 200 et 350 °C. Il peut être attribué au méthane. Le propylène et le méthane sont encore identifiés dans le domaine de température 350-550 °C associé à la seconde perte de masse.

Il est intéressant de constater que le profil d'évolution du propylène correspond au profil de la courbe DTG et que les deux températures auxquelles la libération de propylène est maximale correspondent aux deux températures où les vitesses de perte de masse sont maximales (T_{m1} et T_{m3}). Le méthane est libéré entre ces deux températures et correspond plutôt à la courbe DTG déconvoluée avec une température maximale T_{m2}.

Des produits gazeux de *m/z* = 2, 26 et 27 sont identifiés pendant la seconde perte de masse. L'hydrogène et l'éthylène peuvent être considérés comme étant ces produits gazeux sur la base de la structure de l'AHPCS. Alors que la libération du méthane, de l'éthylène et du propylène est stoppée à 600 °C, la libération d'hydrogène continue pendant la troisième perte de masse au-delà de 600 °C.

L'AHPCS et les résidus issus de la pyrolyse dans la gamme de température 100-1100 °C ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) afin d'élucider les mécanismes réactionnels mis en jeu pendant sa conversion en carbure de silicium (Figure III-8).

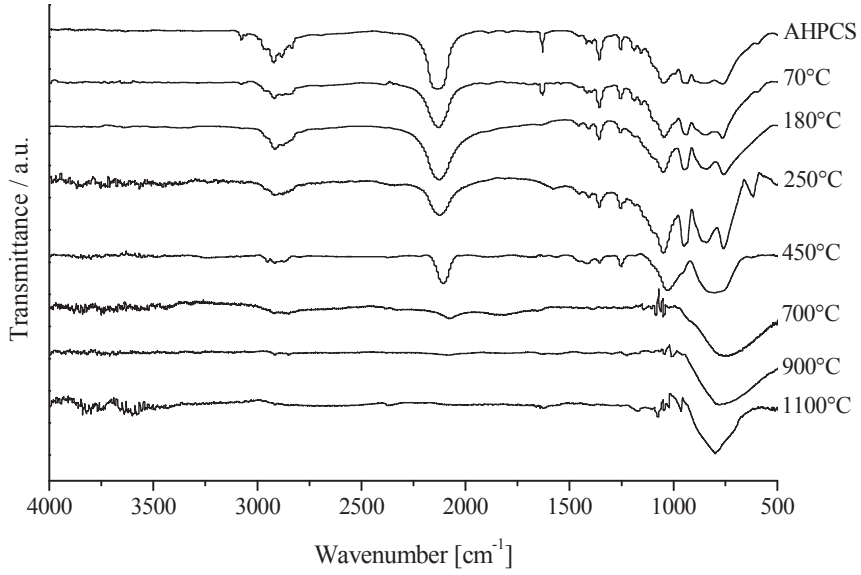


Figure III-8. Spectres IR-TF de l'AHPCS et des résidus traités sous azote jusqu'à 1100 °C.

Le spectre IRTF de l'AHPCS montre les bandes d'élongation et de déformation caractéristiques de toutes les fonctions présentes dans la structure idéale (Figure III-5) avec la déformation des unités CH_2 (1360 cm^{-1}), l'étroite bande attribuée aux groupes allyles (1630 cm^{-1}), et l'intense bande assignée aux liaisons Si-H (2130 cm^{-1}). L'intense bande des liaisons C-H aliphatiques est

également observée entre 2800 et 2951 cm^{-1}. Une large bande attribuée aux liaisons Si-C à ~ 800cm^{-1} est finalement observée.

La réticulation s'accompagne de la disparition des groupes allyles ($-H_2C-CH=CH_2$, 1630 cm^{-1}) associée à la diminution de l'intensité de la bande attribuée aux liaisons Si-H et à l'élargissement de la bande à ~ 2900 cm^{-1}, indiquant la formation de groupements CH_2 saturés. Ces données suggèrent que l'hydrosilylation décrite en Eq. **(1)** est la première réaction qui initie la réticulation. L'augmentation de la température à 250, 450 et 700 °C est associée à l'importante diminution de l'intensité des bandes attribuées aux liaisons Si-H, C-H et aux unités CH_2. Après une pyrolyse à 900-1100 °C, les bandes attribuées à ces groupes et unités disparaissent pour produire le réseau de base du carbure de silicium. Les mécanismes des réactions de minéralisation et de céramisation sont probablement radicalaires à la vue des hautes températures impliquées et des valeurs d'énergie d'activation. Il semble que l'AHPCS soit décomposé thermiquement *via* un mécanisme multi-étapes radicalaire plutôt que par un mécanisme concerté. L'important dégagement de propylène à température intermédiaire (100-600 °C) indique une réaction mettant en jeu la dégradation de ponts SiC_3H_6Si, formés par hydrosilylation (**Eq. (1)**), selon un mécanisme en deux étapes (**Eq. (2) - (3)**).

$$Si\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Si \rightarrow Si^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Si \quad \textbf{(2)}$$

$$ {}^{\bullet}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Si \rightarrow {}^{\bullet}Si + C_3H_6 \quad \textbf{(3)}$$

L'équation **(2)** décrit la rupture d'une liaison Si-C, suivie par un réarrangement radicalaire (Eq. **(3)**).

L'évolution du dégagement de H_2 à haute temperature (450-900 °C) est attribuée au clivage homolytique des groupes SiH et CH, pour former des radicaux H qui se peuvent se combiner ensemble ou être abstraits par d'autres radicaux (**Eq. (4) - (5)**).

$$C\text{-}H/Si\text{-}H \rightarrow C^{\bullet} + H^{\bullet}/Si^{\bullet\cdot} + H^{\bullet} \quad \textbf{(4)}$$

$$2H^{\bullet} \rightarrow H_2 \quad \textbf{(5)}$$

L'importante proportion relative des radicaux de type $Si^{\bullet}$ et $C^{\bullet}$ peut impliquer une recombinaison menant à la formation de liaisons Si-C à haute température.

Deux mécanismes mineurs associés au dégagement de méthane et d'éthylène s'ajoutent aux principaux mécanismes décrits précédemment. Conformément à la structure de l'AHPCS (Figure

III-5), le dégagement de méthane peut être expliqué par la dégradation en deux temps d'unités $SiCH_2Si$ (**Eq. (6) - (7)**).

$$Si\text{-}CH_2\text{-}Si \rightarrow Si^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2\text{-}Si \quad \textbf{(6)}$$

$${}^{\bullet}CH_2\text{-}Si \rightarrow {}^{\bullet}Si + CH_4 \quad \textbf{(7)}$$

Le dégagement de méthane a probablement lieu lors du second pic déconvolué sur la courbe DTG (à T_{m2}) tandis que celui de C_2H_4, entre 500 et 600 °C, est probablement issu d'une recombinaison.

La densité est un paramètre clé pour les céramiques structurelles et composites car elle contrôle leur solidité. L'évolution de la densité réelle de l'AHPCS a été suivie durant sa conversion en SiC (Figure III-9).

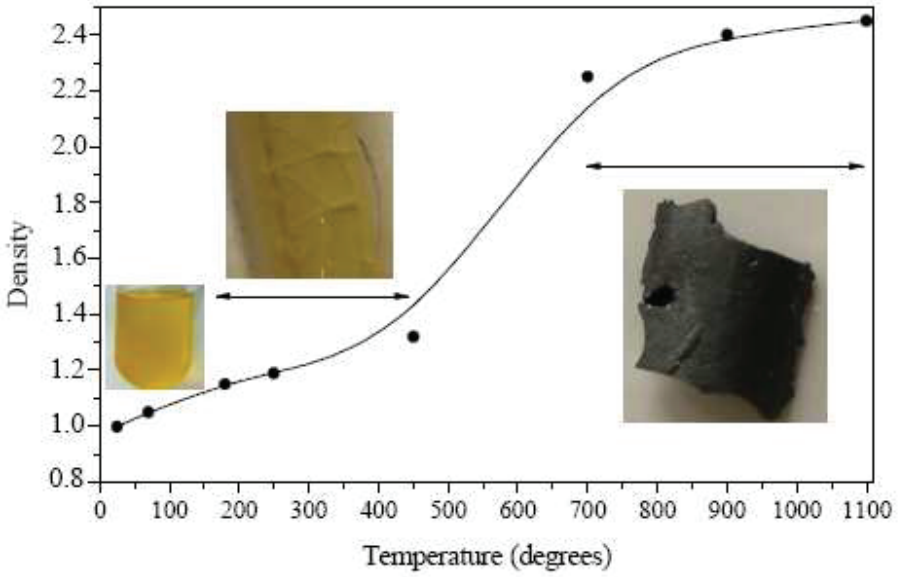


Figure III-9. Evolution de la densité de l'AHPCS pendant sa conversion en SiC.

L'évolution de la densité de l'AHPCS peut être corrélée aux analyses thermogravimétriques et aux observations de spectroscopie IRTF. La densité de l'AHPCS vaut 0.99 $g.cm^{-3}$ et ne change pas significativement après la première perte de masse identifiée lors de la réticulation à 70-350 °C. A cette température, l'AHPCS liquide de couleur jaune se transforme en un solide jaune. Une densification significative est en revanche observée entre 350 et 700 °C. Celle-ci est reliée à la minéralisation de l'AHPCS en un carbure de silicium amorphe contenant de l'hydrogène résiduel. Un solide noir est généré après pyrolyse à 700 °C. L'augmentation de la température jusqu'à 900-

1100 °C entraîne une faible augmentation de la densité jusqu'à une valeur de 2.45 $g.cm^{-3}$ pour un matériau préparé à 1100 °C.

La conversion de l'AHPCS en carbure de silicium est un processus complexe composé d'étapes réactionnelles interdépendantes. Cette complexité risque donc d'être accrue en présence d'un bloc copolymère organique.

III.3.1.2. Stratégie

Dans cette partie, le bloc copolymère SBS décrit précédemment est utilisé comme agent structurant pour l'AHPCS. Afin de synthétiser des céramiques de type non-oxyde par co-assemblage avec un copolymère tribloc, il est primordial de s'assurer de la compatibilité du polymère et du bloc cible considéré, ainsi que son incompatibilité avec l'autre bloc. La compatibilité entre le polymère précéramique et le bloc de réception doit être aussi forte que possible afin de pouvoir introduire une quantité maximale de polymère dans le domaine cible sans conduire à une séparation de phase à l'échelle macrométrique.

La masse moléculaire de l'AHPCS (M_{AHPCS} = 1500-3000 $g.mol^{-1}$) est ici très inférieure à celle du bloc de polystyrène (M_{PS} > 51000 $g.mol^{-1}$). Cette différence de masse moléculaire doit réduire considérablement la séparation de phases à l'échelle macrométrique (entre les oligomères de l'AHPCS et le SBS) et privilégier la séparation de microphases entre les blocs PS et PB du SBS. Les mélanges AHPCS/SBS ne devraient ainsi subir que la transition de microphases jusqu'à d'importants taux d'AHPCS.

L'AHPCS est co-soluble du bloc PS et n'est pas compatible avec le bloc de PB. Ainsi, lorsque le polymère est introduit dans le système PS-*b*-PB-*b*-PS, il devrait être solubilisé dans la phase de PS et gonfler sélectivement ce domaine. Un nouveau système hybride (AHPCS+PS) - (PB) est ainsi créé, et la variation des fractions volumiques effectives de ces deux nouveaux domaines devrait donner lieu à des changements de morphologie.

Le bloc copolymère SBS présenté dans la partie précédente adoptant une morphologie cylindrique hexagonale (ϕ_{PS} = 0.299), trois systèmes hybrides (AHPCS+PS) - (PB) présentant des fractions volumiques particulières seront élaborés afin de balayer le diagramme de phases théorique (Figure III-10).

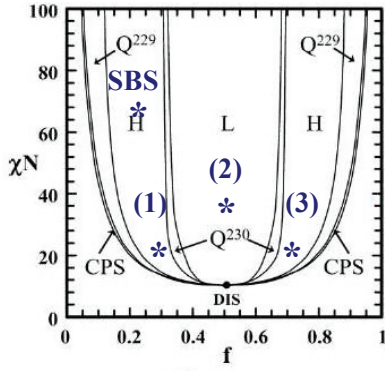


Figure III-10. Diagramme de phase théorique des blocs copolymères. Adapté de [156]. Les trois hybrides sont notés **(1)**, **(2)** et **(3)**.

Comme cela a déjà été souligné plus tôt, un traitement thermique à basse température (100-200 °C) est souvent appliqué aux films après l'évaporation du solvant. Dans le cas d'un système composé d'un bloc copolymère seul, ce traitement vise à éliminer les derniers résidus de solvant et améliore généralement l'organisation à grande échelle des structures obtenues. Dans le cas d'un système bloc copolymère/polymère précéramique, le traitement thermique doit en même temps réticuler le polymère précéramique afin de rigidifier la morphologie du système (PCS+PS) - (PB). Cette étape indispensable doit permettre de conserver la morphologie de l'AHPCS (obtenue par co-assemblage) lors la pyrolyse. L'influence d'un tel traitement thermique sera également étudiée.

III.3.2. Caractérisations des films hybrides

Une série de films hybrides décrivant des ratios massiques SBS/AHPCS différents a été élaborée. La composition de ces hybrides est donnée dans le Tableau III-3.

Tableau III.3. Compositions des hydrides SBS/AHPCS.

Hybride	Ratio massique AHPCS/SBS	Fraction volumique (AHPCS+PS)/PB
(1)	0.12	0.37
(2)	0.36	0.51
(3)	0.61	0.67

Conformément au protocole mis en œuvre pour le film de SBS seul, un traitement thermique à 120 °C pendant 24 h sous azote est appliqué. Ce dernier génère les échantillons **(1t)**, **(2t)** et **(3t)**. La caractérisation par SAXS et MFA des hybrides **(1)**, **(2)**, **(1t)** et **(2t)** a été volontairement séparée de celle des hybrides **(3)** et **(3t)**. L'influence du traitement post-évaporation sera également discutée dans la partie suivante.

III.3.2.1. Caractérisation des hybrides **(1)**/**(2)** et **(1t)**/**(2t)**

La microstructure des hydrides a été examinée par diffusion des rayons X aux bas angles. La Figure III-11 donne les profils SAXS des échantillons **(1)** et **(2)** ainsi que de leurs dérivés **(1t)** et **(2t)**.

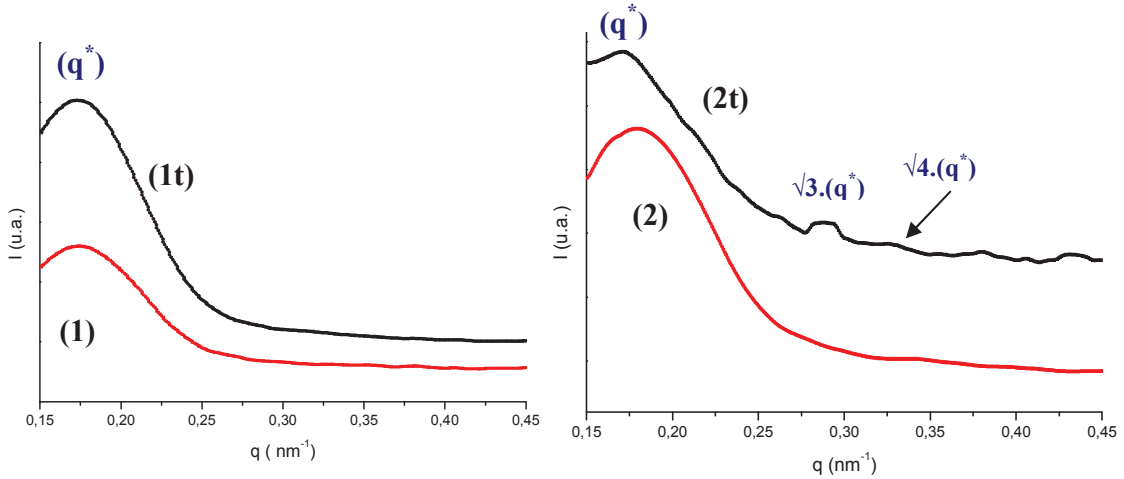


Figure III-11. SAXS des hybrides **(1)** et **(2)** ainsi que des dérivés traités thermiquement **(1t)** et **(2t)**.

Les signaux de diffusion mesurés pour les films **(1)** et **(1t)** présentent chacun un pic de diffusion bien distinct à 0.175 et 0.176 nm^{-1} (Tableau III.4). Ces valeurs permettent de déterminer des

distances de répétition d_{10} d'environ 35.9 nm pour **(1)** et 35.7 nm **(1t)**. L'absence de pic de diffusion d'ordre supérieur ne permet pas d'attribuer aux composites **(1)** et **(1t)** une morphologie particulière.

Tableau III.4. Distances de répétition déterminées par SAXS pour le film de SBS, les hybrides **(1)** et **(2)** et leurs dérivés traités thermiquement **(1t)** et **(2t)**.

Echantillons	q_{max} (nm^{-1})	d_{10} (nm)
SBS	0.182	34.5
(1)	0.175	35.9
(1t)	0.176	35.7
(2)	0.178	35.3
(2t)	0.163	38.5

Si le signal de diffusion mesurée pour l'hybride **(2)** présente un pic à 0.178 nm^{-1}, l'exploitation du profil du film **(2t)** apporte plus d'informations. Un pic de diffusion principal est identifié à 0.163 nm^{-1} tandis que deux ordres supérieurs apparaissent dans des rapports $\sqrt{3}$ et $\sqrt{4}$. Un tel profil est caractéristique d'une organisation hexagonale de cylindres. Cette morphologie est inattendue car le système AHPCS+PS/PB possède un rapport de fractions volumiques égal à un.

Le signal de diffusion de **(2t)** présente des différences notoires par rapport à celui du film de SBS. En effet, outre l'apparition d'ordres supérieurs de diffusion, la hauteur relative du pic principal a clairement diminué. Or, la hauteur relative des pics est dépendante de la fraction volumique d'un type de microdomaine[297,298]. Un changement de hauteur relative de pics consécutif à l'addition d'une espèce au système indique un changement volumique des micro-domaines du système initial, ce qui confirme la solubilisation sélective de l'espèce dans une phase déterminée.

Il est intéressant de noter que l'incorporation de l'AHPCS dans les domaines de PS ne fait que peu ou pas évoluer la distance de répétition d_{10} tandis que l'intensité du pic de diffusion principal semble légèrement diminuer. Cette observation laisse à penser que la compaction des cylindres de polystyrène n'a pas été trop affectée par l'addition de l'AHPCS.

De la microscopie à force atomique a été réalisée sur l'ensemble des échantillons décrits précédemment afin de confirmer les résultats obtenus en SAXS. La Figure III-12 montre les images enregistrées pour l'hybride **(1)** et son dérivé traité thermiquement **(1t)** en MFA.

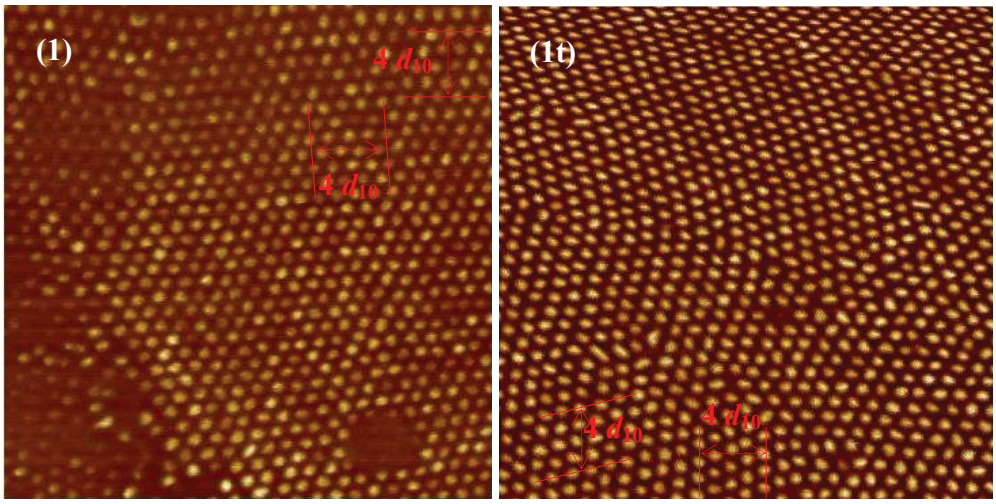


Figure III-12. Image MFA de Phase en mode tapping (à chocs) des hybrides **(1)** et **(1t)**; échelle : 1 µm.

Les images MFA des hybrides **(1)** et **(1t)** montrent, comme attendu, deux systèmes observant un arrangement hexagonal de cylindres à grande échelle. L'incorporation de l'AHPCS dans les domaines de polystyrène est confirmée avec l'augmentation du rayon des cylindres de PS. En effet, des rayons moyens de cylindres d'environ 11.4 et 11.2 nm sont déterminés respectivement pour les échantillons **(1)** et **(1t)**. Par ailleurs, les distances moyennes de répétition sont en accord avec les valeurs déterminées par SAXS (Tableau III-5).

Tableau III-5. Distances de répétition et rayons des cylindres de PS déterminés pour le film de SBS, les hybrides **(1)** et **(2)** ainsi que les dérivés traités thermiquement **(1t)** et **(2t)**.

	SAXS		MFA	
	d_{10}	$R_{\text{cylindre PS}}$ (nm) – Valeurs théo	d_{10}	$R_{\text{cylindre PS}}$ (nm) – Valeurs exactes
SBS	34.5	9.9	34.8	10.7
(1)	35.9	11.5	37.3	11.4
(1t)	35.7	11.4	33.2	11.2
(2)	35.3	13.1	34.9	11.9
(2t)	38.5	14.3	36.1	14.8

La Figure III-13 montre les images enregistrées pour l'hybride **(2)** ainsi que son dérivé traité thermiquement **(2t)** en MFA.

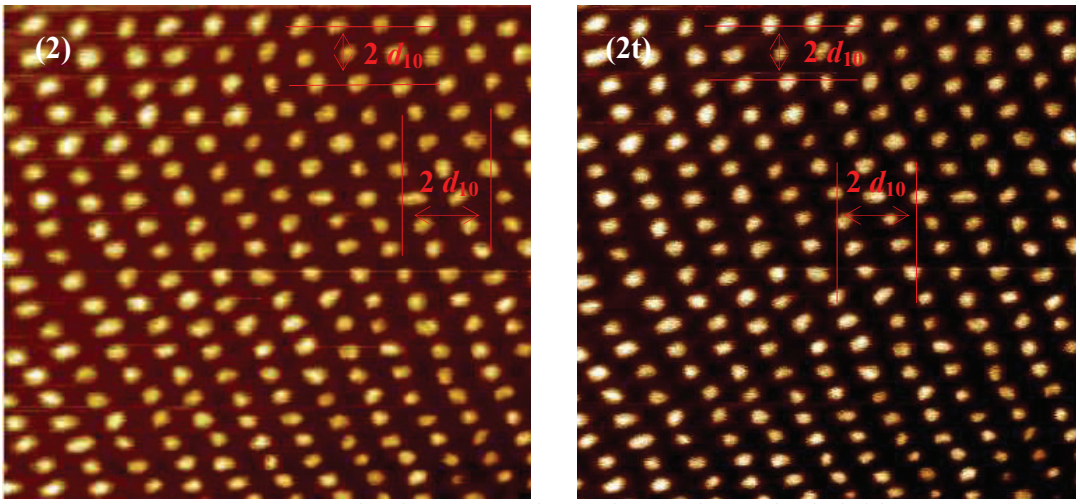


Figure III-13. Image MFA de Phase en mode tapping (à chocs) des hybrides **(2)** et **(2t)**; échelle : 0,5 µm.

L'image de MFA de l'hybride **(2t)** confirme les résultats obtenus en SAXS. Le film décrit un arrangement hexagonal de cylindres à grande échelle. De façon surprenante, cette organisation n'a pas été générée par le traitement thermique. En effet, l'échantillon **(2)** observait déjà cette organisation en dépit d'un rapport de fraction volumique égal à un. L'augmentation du ratio massique AHPCS/SBS s'accompagne à nouveau d'une augmentation du rayon des cylindres (Tableau III-5). Par ailleurs, les distances de répétition, observables sur ces images, sont en accord avec les valeurs déterminées par SAXS (Tableau III-5).

L'étude, par SAXS et MFA, des échantillons **(1)** et **(2)** ainsi que des dérivés traités thermiquement **(1t)** et **(2t)** confirme ainsi l'incorporation sélective de l'AHPCS dans les domaines de PS. En effet, le rayon des cylindres augmente d'environ 5 et 58 % avec l'ajout respectivement de 5 et 25 wt% de PCS.

Si les films hybrides bruts, tout comme ceux de SBS, présentent un arrangement de cylindres perpendiculaires au substrat, le traitement thermique n'entraîne pas de changement d'orientation de ces cylindres. Par contre, le traitement thermique assure la transition du système vers son état thermodynamique le plus stable et permet en même temps de réticuler le polymère précéramique afin de rigidifier la morphologie formée. L'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'AHPCS réalisée à 120 °C sous azote pendant 24 h confirme la décomposition de l'AHPCS avec une perte

de masse d'environ 5.8 % (Figure III-14). Celui-ci est devenu solide, mettant en avant sa réticulation à cette température. Cette observation valide ainsi l'efficacité du traitement thermique choisi (120 °C pendant 24 h) pour la réticulation de l'AHPCS et montre que celle-ci est favorisée cinétiquement par rapport au changement d'orientation des cylindres.

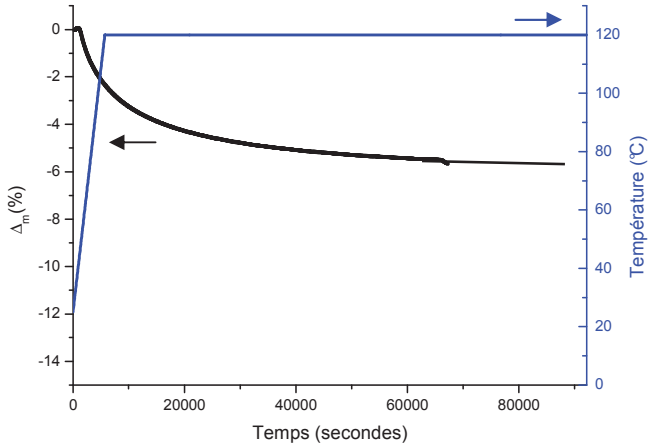


Figure III-14. ATG de l'AHPCS traité thermiquement (120 °C, 24 h, N_2)

Le cas des hybrides **(2)** et **(2t)** est particulièrement intéressant. En effet, l'obtention d'un système microphasé cylindrique est surprenante car une morphologie lamellaire était plutôt attendue en accord avec la fraction volumique (AHPCS+PS)/PB de cet échantillon. Cette observation indique une stabilisation préférentielle de la morphologie cylindrique au détriment d'une organisation lamellaire. La discussion sur la distribution de l'AHPCS dans les domaines microphasés du bloc copolymère qui sera amorcée plus loin devrait aider à comprendre ce phénomène.

III.3.2.2. Caractérisation des hybrides **(3)** et **(3t)**

L'augmentation du ratio massique AHPCS/SBS jusqu'à une valeur de 0.67 conduit à une séparation de phases à l'échelle macroscopique (expulsion de l'AHPCS en dehors de la structure nanométrique ordonnée). Dans leurs travaux, Wiesner et *al.* ainsi que Wan et *al.*, avaient décrit la synthèse d'hybrides présentant des ratios massiques polymère précéramique/bloc copolymère > 4 sans séparation de phases à l'échelle macroscopique. Ceci avait été rendu possible par la création de liaisons covalentes entre le polymère précéramique et le bloc copolymère. Afin de vérifier la présence de telles liaisons, l'hybride **(3t)** a été analysé en spectroscopie IRTF (Figure III-15).

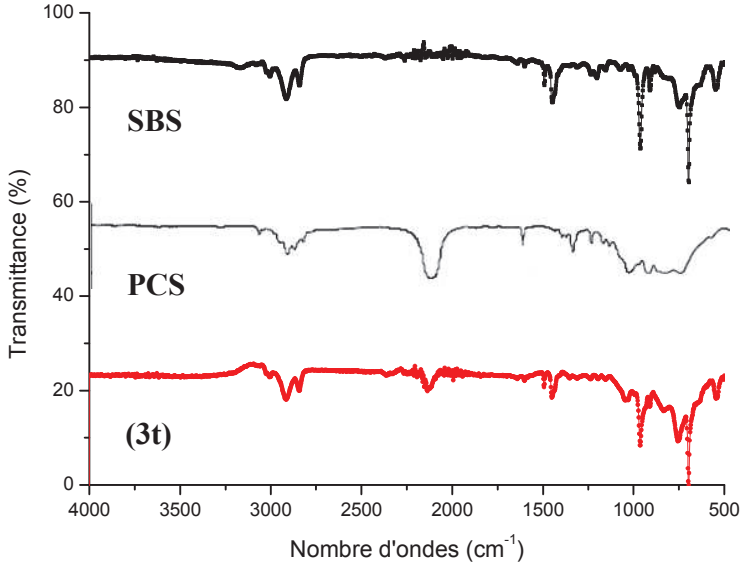


Figure III-15. Spectre IRTF du PCS, du SBS et du composite **(3t)**.

En l'état, le spectre IRTF de l'hybride **(3t)** ne permet pas de conclure quant à la formation de liaisons entre le SBS et l'AHPCS. En effet, les principales bandes caractéristiques de l'AHPCS (groupe allyle à 1630 cm^{-1} et liaisons Si-H à 2130 cm^{-1}) et du SBS sont retrouvées sur ce spectre. Même s'il est difficile de se prononcer, la faible réactivité du motif polystyrénique et la température de traitement thermique (120 °C) appliquée ne favorise toutefois pas la création de liaisons covalentes.

III.3.2.3. Solubilisation de l'AHPCS dans le système SBS

La caractérisation des films de SBS et hybrides SBS/AHPCS apporte suffisamment d'éléments pour discuter de la distribution de l'AHPCS dans les domaines microphasés du bloc copolymère. Selon Tanaka et *al.*[166], l'introduction sélective d'un homopolymère A dans le domaine (A) d'un bloc copolymère (A-*b*-B) peut générer deux types de distribution en l'absence de séparation de phase à l'échelle macrométrique (Figure III-16).

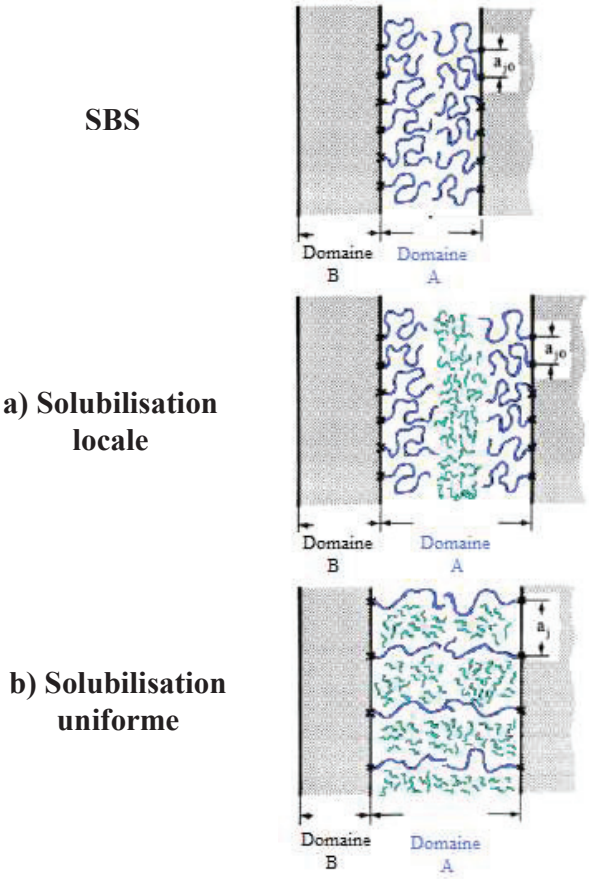


Figure III-16. Distribution de l'AHPCS dans l'architecture du SBS. Modèles de distribution proposés par Tanaka et *al.*[166], PB en noir, PS en bleu et AHPCS en vert.

La Figure III-16 schématise deux structures extrêmes pouvant décrire un mélange binaire composé de l'AHPCS et du SBS (en général, il y a de nombreuses structures intermédiaires pour les mélanges, qui évoluent au cours des transitions de phases) :

a) les oligomères de AHPCS sont solubilisés dans les microdomaines de PS, mais les chaînes de AHPCS ne sont pas mélangées moléculairement à celles du bloc de PS et tendent à être ségrégées au centre des domaines A (« **solubilisation locale** »)[299-301].

b) les oligomères de AHPCS sont solubilisés uniformément dans les microdomaines de PS et les chaînes de AHPCS sont mélangées à celles du bloc de PS à un niveau moléculaire (« **solubilisation uniforme** »).

Dans le cas d'une **solubilisation locale**, la conformation des chaînes de AHPCS, des chaînes des blocs PS et PB n'est pas affectée. D'autre part, la distance moyenne entre les jonctions

chimiques, a_{J0}, n'est pas affectée non plus. En effet, une solubilisation locale gonfle les microdomaines de PS mais n'affecte pas ou presque les domaines de PB (a_{J0} reste constant).
A contrario, une **solubilisation uniforme** entraîne généralement l'augmentation de la distance entre les jonctions chimiques (de a_{J0} vers a_J). Ceci contraint les chaînes de PB à rester plus parallèle à l'interface et mène à une diminution de l'épaisseur du domaine de PB lorsque la teneur en AHPCS augmente dans le domaine de PS.

Sur la gamme de compositions étudiée, le rayon des cylindres de PS a augmenté avec l'augmentation de la teneur en AHPCS, alors que la distance de répétition d_{10} n'a pas ou peu évolué. Cette tendance indique donc **une solubilisation locale de l'AHPCS** dans les domaines de PS.
Elle explique également pourquoi une morphologie lamellaire n'a pas été observée pour les échantillons **(2)** et **(2t)**. En se plaçant dans l'hypothèse d'une solubilisation uniforme, l'augmentation de la teneur en AHPCS entraîne une augmentation de la pénalité d'énergie libre causée par la perte d'entropie conformationnelle. Cette pénalité est généralement compensée en changeant la morphologie des microdomaines (cylindrique vers lamellaire). Une telle transition de morphologie est en revanche improbable pour une solubilisation localisée car ce modèle n'engendre pas de changement significatif au niveau des conformations moléculaires du BCP[166].

III.3.3 Partie expérimentale

Les films hybrides AHPCS/SBS ont été élaborés par dépôt « à la goutte » d'une solution à 5 wt% dans le toluène. Dans une procédure typique, ~ 50 µL de solution sont déposés sur des supports de type Téflon© contenus dans un dessiccateur au fond duquel quelques gouttes de toluène ont été déposées. Après évaporation du solvant, chaque film est soumis à un traitement à 120 °C pendant 24 heures sous atmosphère d'azote dans un four tubulaire.

III.4. La conversion polymère-céramique

Une étude de la stabilité thermique du SBS sous azote a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) afin de mettre au point les conditions expérimentales d'élimination du bloc copolymère (Figure III-17).

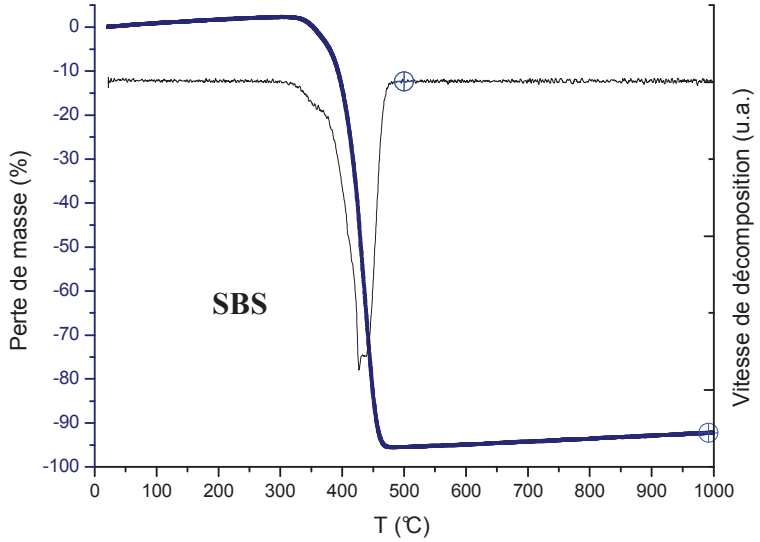


Figure III-17. Courbes ATG et DTG du SBS sous azote jusqu'à 1000 °C (5 °C.min^{-1}).

La Figure III-17 indique une dégradation du SBS sous azote lors d'un processus en une seule étape. Conformément aux différents travaux menés, la dégradation du SBS commence dès 310 °C avec la volatilisation de fragments de type 1,3-polybutadiène et 4-vinylcyclohexane issus de la dépolymérisation du 1,4-polybutadiène[302,303]. La dégradation se poursuit jusqu'à une température d'environ 480 °C avec une perte de masse finale d'environ 95,8 wt%. Un résidu de carbone amorphe issu de la pyrolyse du PB est obtenu à 1000 °C[173].

Une ATG de l'hybride **(2t)** sous azote a également été réalisée afin d'en étudier le comportement thermique et de constater l'interaction entre le SBS et l'AHPCS. (Figure III-18).

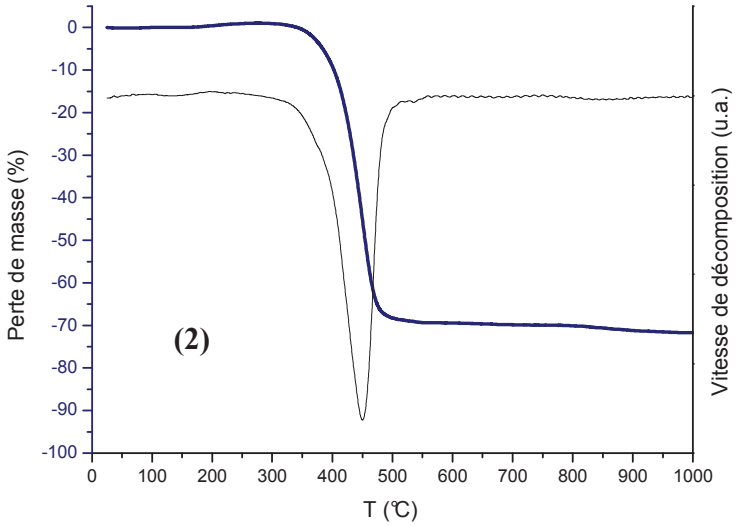


Figure III-18. Courbes ATG et DTG de l'hybride **(2)** sous azote jusqu'à 1000 °C (5 °C.min^{-1}).

Le profil des courbes ATG et DTG de l'hybride **(2t)** et du SBS est similaire. La perte de masse observée pendant la décomposition de l'hybride **(2t)** sous azote a lieu en une seule étape entre 330 °C et 520 °C et génère un résidu noir avec une perte de masse totale d'environ 71.7 wt% à 1000 °C. Aucune perte de masse, aussi minime soit elle, n'est constatée avant 330 °C, indiquant probablement une réticulation appropriée de l'AHPCS lors du traitement thermique post-évaporation (24 h à 120 °C).

La courbe DTG présente un pic avec une vitesse de décomposition maximale à T = 450 °C. Néanmoins, la largesse et l'asymétrisme de ce pic suggèrent la superposition de pics moins intenses sur cette gamme de température (330-520 °C).

La conversion de l'hybride commence à partir de 330 °C, probablement avec la dépolymérisation du polybutadiène et la minéralisation de l'AHPCS. Lorsque l'échantillon est traité à plus haute température (520-1000 °C) le SBS a été éliminé et la conversion du polymère en céramique se poursuit jusqu'à 1000 °C.

Il est intéressant de noter que l'interaction entre le SBS et le polymère précéramique semble légèrement influer sur la gamme de température de pyrolyse. En effet, la température d'élimination du SBS a été retardée d'environ 40 °C. D'autre part, la conversion de l'AHPCS en SiC continue au-delà de 800 °C, comme cela est classiquement observé (Figure III-6). Celle-ci est toutefois achevée à 1000 °C dans le cas présent. Cet effet est comparable à celui observé dans

le Chapitre II lors de la pyrolyse d'un polymère précéramique confiné dans la structure poreuse d'un moule.

III.5. Caractérisation du matériau obtenu

La conservation de la structure ordonnée à l'échelle nanométrique lors de la pyrolyse des films hybrides est très importante, car le co-assemble d'un système composé d'un bloc copolymère et d'un polymère précéramique est la seule voie « bottom-up » connue à ce jour capable de produire des céramiques nanostructurées de type non-oxyde.

Deux traitements thermiques différents ont été testés sur les échantillons **(2t)**. Les détails de ces deux pyrolyses sont consignés dans le Tableau III-6.

Tableau III-6. Caractéristiques des traitements thermiques sous azote des films hybrides **(2v)**.

Traitement	Echauffement	Palier	Echauffement	Palier à T_{finale}
1	t.a. → 1000 °C (1 °C.min^{-1})			2h
2	t.a. → 450 °C (5 °C.min^{-1})	1 h	450 °C → 1000 °C (1 °C.min^{-1})	2 h

Les résidus obtenus lors de ces deux traitements thermiques seront ensuite caractérisés afin de constater si la morphologie cylindrique hexagonale des films hybrides décrits précédemment a été conservée.

III.5.1. Traitement 1

Le **traitement 1** propose une montée en température lente (1 °C.min^{-1}) jusqu'à 1000 °C (2 h) sans palier intermédiaire. Cette rampe est classiquement utilisée pour la pyrolyse de composite moule/polymère précéramique dans les procédés de nanomoulage car elle impose une vitesse d'échauffement suffisamment lente pour réticuler homogènement le polymère précéramique et éviter une contraction trop soudaine du système. L'échantillon obtenu est nommé **(2t)-t_1**.

Le profil de diffusion SAXS (non donné) du résidu pyrolysé **(2t)-t_1** ne présente plus de pic de diffusion. Ainsi, ce traitement thermique ne semble pas permettre la conservation de la morphologie établie à l'état de film. Le profil de DRX aux grands angles du résidu **(2t)-t_1** est, par ailleurs, en accord avec un carbure de silicium amorphe.

La morphologie de l'échantillon **(2t)-t_1** a été examinée par MEB afin d'obtenir de plus amples informations sur la texture du film obtenu (Figure III-19).

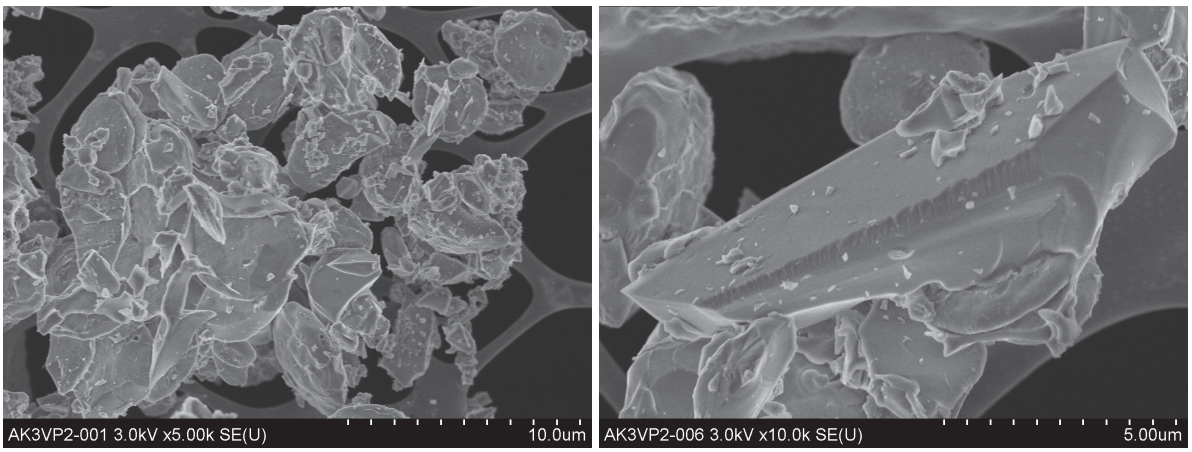


Figure III-19. Clichés de MEB du résidu pyrolysé **(2t)-t_1.**

Une fine couche de carbone amorphe est trouvée à la surface de l'échantillon. En accord avec la littérature et l'étude de la dégradation des films de SBS sous azote (Figure III-16), cette pellicule est attribuable à une élimination incomplète des blocs de polybutadiène. Le carbure de silicium apparaît sous la forme de feuillets de taille micrométrique ne possédant pas de morphologie particulière.

Une analyse élémentaire réalisée par EDX a permis de déterminer une formule empirique de $Si_{1.0}C_{0.6}O_{0.3}$ pour **(2t)-t_1**. La teneur en carbone de cet échantillon est inférieure à celle classiquement décrite pour un carbure de silicium obtenu par pyrolyse à 1000 °C de l'AHPCS[304-306]. Un tel écart peut éventuellement être expliqué par un dégagement gazeux plus important en raison d'une vitesse d'échauffement plus faible (jusqu'à 1000 °C).

III.5.1. Traitement 2

Le **traitement 2** propose une première montée rapide en température afin de terminer la réticulation de l'AHPCS tout en évitant un changement de morphologie. Un palier isotherme d'une heure est fixé à 450 °C, température à laquelle la vitesse de décomposition est maximale pour les films hybrides selon l'ATG donnée en Figure III-18, afin d'éliminer totalement le SBS et de terminer la réticulation de l'AHPCS. La conversion en SiC amorphe est finalement achevée avec une rampe d'échauffement faible (1 °C.min^{-1}) et un palier isotherme de deux heures à 1000 °C. L'échantillon obtenu est nommé **(2t)-t_2**.

Le profil de diffusion SAXS (non donné) du résidu pyrolysé **(2t)-t_2** ne présente plus de pic de diffusion. Là encore, il semble que le traitement thermique imposé ne permette pas de conserver la morphologie établie à l'état de film. Par ailleurs, le profil de DRX aux grands angles est en accord avec un carbure de silicium amorphe.

La morphologie de l'échantillon **(2t)-t_2** a été examinée par MEB afin d'obtenir plus d'informations sur la transformation réalisée durant la pyrolyse (Figure III-20).

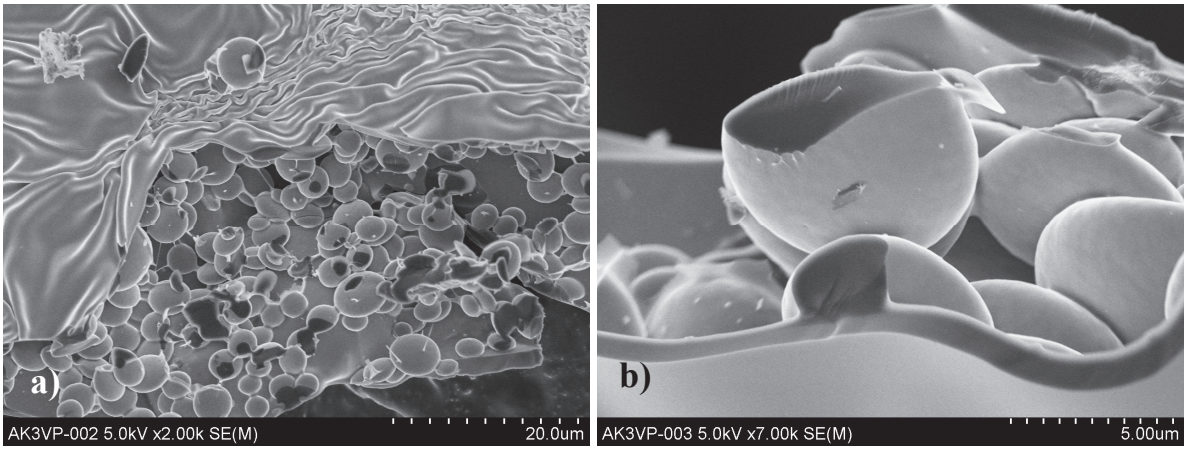


Figure III-20. Clichés de MEB du résidu pyrolysé **(2t)-t_2.**

Le cliché **a)** révèle comme attendu une fine pellicule de carbone amorphe recouvrant la surface de l'échantillon. L'échantillon se présente sous la forme d'une agglomération de billes ovoïdes de taille micrométrique (2-5 µm). Le cliché **b)** à plus fort grandissement montre des particules pleines semblant être liées entre elles.

Une analyse élémentaire a permis de déterminer une formule empirique de $Si_{1.0}C_{2.4}O_{0.2}$ pour **(2t)-t_2**. La teneur en carbone de cet échantillon est supérieure à celle classiquement décrite pour un carbure de silicium obtenu par pyrolyse à 1000 °C de l'AHPCS. Cette différence est probablement due à la présence de carbone résiduel issu du SBS et/ou de l'AHPCS.

Le dépôt de la solution **(2)** sur un support de type wafer de silicium conduit à une morphologie cylindrique hexagonale identique à celle obtenue en utilisant un disque de Téflon comme précédemment décrit. Le substrat et son dépôt peuvent alors être pyrolysés directement selon le **traitement 2** sans que le film hybride ne soit décollé. L'échantillon obtenu **(2t)-t_2'** a également été observé en microscopie électronique à balayage afin de déterminer si la pyrolyse en présence d'un substrat pouvait influencer la morphologie finale (Figure III-21).

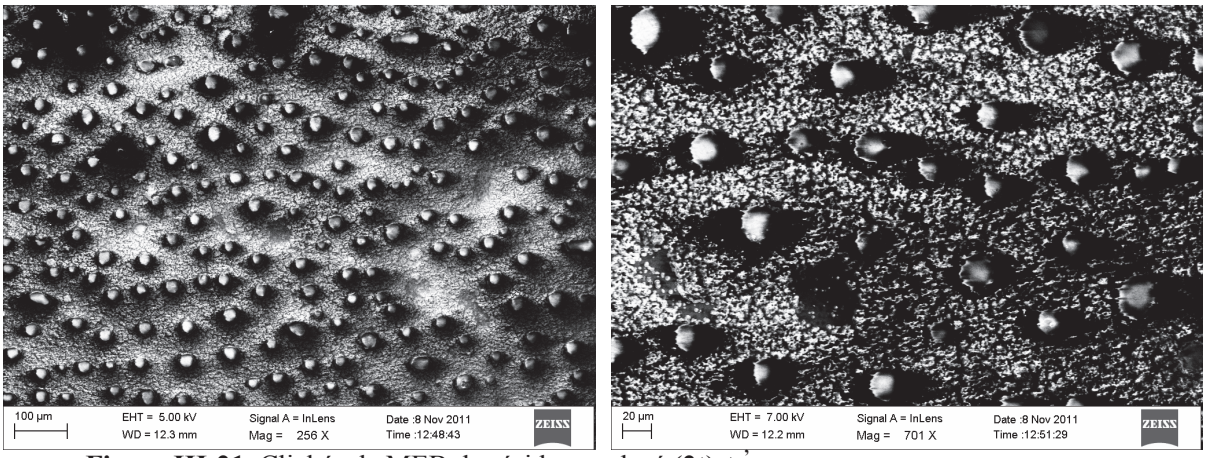


Figure III-21. Clichés de MEB du résidu pyrolysé **(2t)-t_2'**.

Le cliché de MEB de l'échantillon **(2t)-t_2'** révèle, comme l'échantillon **(2t)-t_2**, une distribution homogène de billes de carbure de silicium d'environ 15-25 µm de diamètre. Une fine pellicule de carbone amorphe est identifiée à la surface du substrat de silicium. Elle est attribuée comme précédemment à un résidu de dégradation du bloc copolymère.
L'homogénéité de la répartition des billes micrométriques de SiC provient probablement de la haute organisation en domaines microphasés des films. Par ailleurs, l'effet du substrat de silicium est ici flagrant : le film ne pouvant pas, ou peu, se recourber durant la pyrolyse, une disposition homogène du carbure de silicium est alors favorisée.

Il est intéressant de constater que le résidu de pyrolyse se présente sous la forme d'une répartition 2-D bien ordonnée de billes de SiC. Ce type de matériau présente un large domaine

d'applications potentielles en électronique moléculaire, en stockage de données, en biosenseurs si la taille de ces billes est réduite à l'échelle nanométrique. Dans ce contexte, il faudra probablement jouer sur le paramètre qui gouverne la taille de ces billes de SiC : le rapport massique AHPCS/SBS.

III.5.3. Partie expérimentale

Les films hybrides traités thermiquement **(2t)** sont soigneusement décollés du substrat en Téflon© avec un scalpel et placés dans une nacelle en alumine. Une première stratégie consiste à traiter les films à 1000 °C sous azote (1 °C.min^{-1}) pendant deux heures. Le résidu obtenu est alors nommé **(2t)-t_1**. Lors d'une deuxième stratégie, les films sont pyrolysés à 450 °C sous azote (5 °C.min^{-1}) pendant une heure puis la température est élevée jusqu'à 1000 °C (1 °C.min^{-1}) et où un palier isotherme de deux heures sera observé. Le résidu obtenu est nommé **(2t)-t_2**.

III.6. Conclusion

Le co-assemblage entre un bloc copolymère organique et un polymère précéramique est une stratégie particulièrement intéressante pour la synthèse de céramiques ordonnées de type non-oxyde. Ce chapitre a proposé une étude sur l'interaction entre un polycarbosilane (l'AHPCS) et un copolymère tribloc commercial de type SBS.

Les propriétés de séparation de phases à l'échelle micrométrique du SBS ont été étudiées dans un premier temps. Pour des conditions idéales d'élaboration, des films minces, présentant un arrangement cylindrique hexagonal de polystyrène (perpendiculairement à la surface du support) dans une matrice de polybutadiène, ont été générés. Le traitement thermique sous atmosphère inerte de tels films à 120 °C pendant 24 h amorce un changement d'orientation des cylindres de polystyrène. Des clichés de MFA montrent alors une structure duplex avec des cylindres orientés parallèlement et perpendiculairement à la surface du support.

En accord avec ses propriétés chimiques et physiques, l'introduction d'AHPCS au sein du système microphasé de SBS s'est caractérisée par une co-solubilisation sélective du polymère précéramique dans les domaines de polystyrène. L'augmentation du ratio massique AHPCS/SBS a alors entraîné une augmentation du diamètre des cylindres de polystyrène sans affecter les domaines de polybutadiène. Ce comportement est caractéristique d'une distribution locale du polymère précéramique dans le domaine cible.

La conversion de l'AHPCS en carbure de silicium (SiC) a également été étudiée. La détermination des principaux mécanismes réactionnels mis en jeu lors de cette conversion est précieuse lors de l'élaboration de céramiques ordonnées. Néanmoins, et malgré une réticulation de 24 h à basse température, la morphologie cylindrique des domaines AHPCS n'a pas été conservée lors de la pyrolyse des films hybrides. L'hypothèse d'une réticulation insuffisante est ici envisagée. Dans le futur, il sera ainsi nécessaire de trouver un traitement thermique permettant de réticuler plus largement le polymère précéramique tout en évitant la dégradation de la morphologie établie précédemment.

Chapitre IV

Autres compositions et architectures poreuses

Index

IV.1. INTRODUCTION *164*

IV.2. RÉPLICATION DE STRUCTURES POREUSES BIMODALES *167*
IV.2.1. Propriétés des templates C_4F_5 et $C_{25}HF$ ***167***
IV.2.2. Préparation des répliques poreuses SiBCN ***168***
IV.2.3. Partie expérimentale ***174***

IV.3. RÉPLICATION DE TEMPLATES DE CARBONE MICRO-/MÉSOPOREUX *175*
IV.3.1. Propriétés des moules Méso-400 et Micro-800 ..... ***175***
IV.3.2. Préparation des répliques poreuses SiBCN ***177***
IV.3.3. Partie expérimentale ***180***

IV.4. LES SIBCN ACTIVÉS *181*
IV.4.1. La stratégie ***181***
IV.4.2. Propriétés des CAs RX3 et Cap Super ***182***
IV.4.2. Préparation des répliques poreuses SiBCN ***183***
IV.4.3. Partie expérimentale ***187***

IV.5. LA PHASE SIALCN *188*
IV.5.1. Synthèse et caractérisation des précurseurs ***188***
IV.5.1.1. Caractérisation des précurseurs 188
IV.5.1.1.1. Synthèse de $(HAlNEt)_n$ - PEIA 188
IV.5.1.1.2. Synthèse des polyaluminosilazanes – PASn1 (n = 1-3) 190
IV.5.2. Rendements céramiques des précurseurs ***191***
IV.5.3. Synthèse et caractérisation des produits mésoporeux ordonnés SiAlCN ***192***
IV.5.4. Application en catalyse hétérogène ***197***
IV.5.4.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs SiAlCN-n1/Pt (n = 1-3) 197
IV.5.4.2. Hydrolyse catalysée du borohydrure de sodium 200
IV.5.5. Partie expérimentale ***203***
IV.5.5.1. Synthèse de $(HAlNEt)_n$ – **PEIA** 203
IV.5.5.2. Synthèse des poly(aluminosilazane)s – **PASn1 (n= 1-3)** 203
IV.5.5.3. Synthèse des céramiques SiAlCN mésoporeuses - **SiAlCN-n1 (n = 1-3)** 203
IV.5.5.4. Synthèse des catalyseurs de platine supportés **SiAlCN-n1/Pt (n= 1-3)** 204
IV.5.5.5. Hydrolyse catalysée du borohydrure de sodium. 204

IV.6. CONCLUSION *205*

IV.1. Introduction

Le nanomoulage a été très largement développé lors de la dernière décennie car il permet de produire des structures définies aux échelles macroscopique, mésoscopique et atomique avec de nouvelles compositions chimiques et une nouvelle topologie architecturale de pores[122-124]. De nombreuses études reportent la synthèse d'oxydes[307,308], de sulfures[309] et d'oxydes métalliques[310] à partir de silices et/ou de carbones mésoporeux ordonnés *via* cette stratégie. La polyvalence du procédé a également permis le développement de céramiques de type non-oxyde haute performance comme BN[68,141], SiC[69], SiCN[66,70] et SiBCN[71]. Cette dernière a été décrite dans le chapitre II de ce manuscrit.

Théoriquement, le nanomoulage doit permettre de répliquer toute sorte de structure poreuse aussi compliquée soit elle. Or, il existe aujourd'hui une large gamme de matériaux carbonés poreux, certains même commerciaux, balayant de grandes plages de surface spécifique, volume poreux et distribution de taille de pore susceptibles d'être utilisés comme template. Ce chapitre proposera donc la réplication de différents templates de carbone présentant chacun une particularité en termes de surface spécifique, nature de la porosité et volume poreux.
Les trois premières études s'intéresseront au système Si/B/C/N. Une première étude proposera l'infiltration de monolithes à porosité hiérarchisée. Ce type de matériaux est notamment adapté à une application de type support catalytique. Ce travail complètera par ailleurs une étude publiée par notre groupe[311]. L'infiltration de templates de carbone micro- et micro-/mésoporeux sera ensuite envisagée. La fin de cette partie sera consacrée au développement du nanomoulage à partir de charbons actifs commerciaux. Malgré leurs nombreux avantages (faible coût et large gamme de caractéristiques texturales notamment), ces matériaux sont encore peu utilisés et aucun groupe ne les a intégrés dans la synthèse de matériaux poreux de type non-oxyde.

En dépit d'un très fort potentiel, la littérature ne reporte aucune étude sur l'élaboration de céramiques mésoporeuses ordonnées autour du système Si/Al/C/N. Cette phase a bénéficié d'une large attention en raison de sa résistance extrême à l'oxydation et à la corrosion à haute température, supérieure à celle de la phase Si/B/C/N. Cette stabilité résulte de la formation d'une phase d'alumine Al_2O_3 à très haute température qui joue le rôle de barrière de passivation pour la phase Si/Al/C/N. A ce jour, plusieurs stratégies ont été suivies afin de synthétiser des céramiques de type Si/Al/C/N. Paciorek et *al.*[312] ont décrit la préparation et la pyrolyse de dimères de type

$[((Me_3Si)_2N)_2AlNH]_2$ et $[((Me_3Si)_2N)_2Al(NH_2)_2]_3$ tandis que Paine et *al.*[313] ont obtenu une céramique composée des phases Al/N et Si/C par pyrolyse à moins de 900 °C d'un adduit de $(Me_3Si)_2Al$ et d'ammoniac.

En 2004, Berger et *al.* avaient proposé un suivi par RMN solide, résonance paramagnétique électronique et IRTF de la thermolyse d'un polyhydridovinylsilazane de formule chimique $[Al(C_2H_4\text{-}SiHNH)_3]_n$ obtenu par réaction entre le triméthylamine alane $AlH_3.N(CH_3)_3$ et un polysilazane de formule chimique $(C_2H_4SiHNH)_n$[314]. Le traitement thermique de ce polymère précéramique entre 1050 et 1400 °C est caractérisé par la présence d'une matrice Si-C-N (i.e., SiC_xN_{4-x} avec x = 0, 1, 2, 3, 4), de carbone amorphe (de type graphite) et de domaines AlN_x où l'aluminium présentent différentes sphères de coordination (x = 4, 5, 6). Les auteurs indiquent par ailleurs que la céramique Si/Al/C/N se décompose à une température inférieure à 1600 °C, probablement en raison de l'incapacité des unités AlN_x à dissoudre les structures carbonées graphitiques, empêchant le retardement de la réduction carbothermale.

Plus récemment, An et *al.* ont décrit une synthèse mettant en jeu la réaction entre un polysilazane commercial et l'isopropoxyaluminium $(Al(OCH(CH_3)_2)_3)$[315-318]. Les auteurs justifient la considérable résistance à l'oxydation (jusqu'à 1200 °C pendant 50 h) par le développement d'une couche de passivation très peu perméable à la diffusion de l'oxygène vers le cœur du matériau[315].

Dans ce contexte, la seconde partie de ce chapitre s'intéressera à la synthèse de céramiques de type Si/Al/C/N mésoporeuses ordonnées par nanomoulage à partir d'un carbone mésoporeux CMK-3 et d'un précurseur de type polyaluminosilazane[80,319,320] suivant le mode opératoire détaillé dans le chapitre II.

.

IV.2. Réplication de structures poreuses bimodales

Une collaboration avec le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP, Prof. R. Backov) de Pessac a permis de développer la synthèse de répliques céramique de type Si/B/C/N à partir de deux types de moules de carbone dénommés **C_4F_5** et **$C_{25}HF$**.

IV.2.1. Propriétés des templates C_4F_5 et $C_{25}HF$

Ces carbones monolithiques ont été synthétisés par nanomoulage à partir d'une silice présentant une structure poreuse trimodale (micro-, méso- et macroporeuse) « HIPE »[321] et d'une résine phénolique (résorcinol-formaldéhyde). La stratégie de synthèse est présentée sur la Figure IV-1.

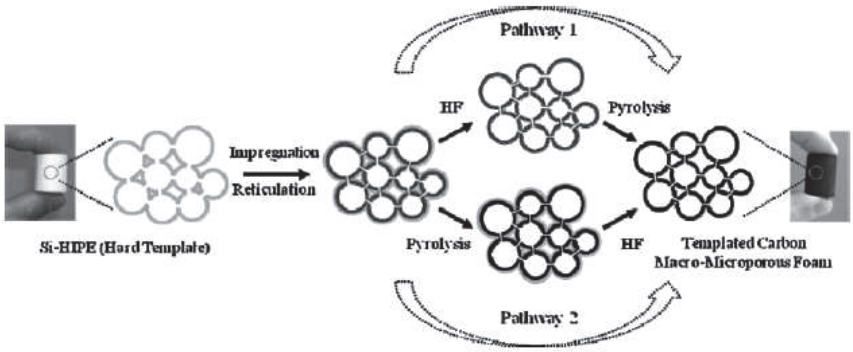


Figure IV-1. Stratégie utilisée pour l'élaboration des mousses macrocellulaires C_4F_5 et $C_{25}HF$[322].

C_4F_5 a été obtenu par traitement du composite silice/résine réticulée dans l'acide fluorhydrique HF puis pyrolyse, tandis que l'élimination de la silice post-pyrolyse conduit à $C_{25}HF$. De part leur structure monolithique et leur porosité hiérarchisée (C_4F_5), ces deux matériaux poreux présentent d'excellentes dispositions comme support de catalyse et comme matériau de confinement pour des composés tels que les hydrures de bore destinés au stockage de l'hydrogène combinant la physisorption et la chimisorption. La microstructure de ces monolithes carbonés est donnée en Figure IV-2.

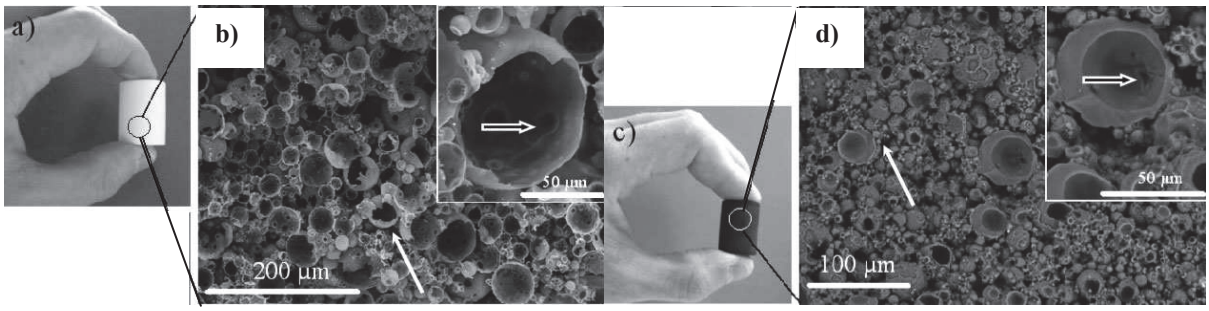


Figure IV-2. a) Clichés numérique et b) MEB d'une silice poreuse « HIPE » ; c) Clichés numérique et d) MEB de **$C_{25}HF$**[322].

Le cliché de MEB du monolithe **$C_{25}HF$** (Figure IV-2.d) montre une structure, composée de sphères creuses agrégées, identique à celle de la silice poreuse initiale (Figure IV-2.b). Par ailleurs, l'épaisseur des sphères a augmenté suite à l'imprégnation avec la résine phénolique et la carbonisation ultérieure.

Les deux templates présentent des isothermes d'adsorption/désorption d'azote de type I caractéristiques de composés microporeux et d'importantes surfaces spécifiques (585 et 802 $m^2.g^{-1}$ respectivement pour **C_4F_5** et **$C_{25}HF$**)[322]. La distribution de taille de pore, obtenue par la méthode de Horvath et Karwazoe, est centrée sur 0.5 nm tandis que des volumes microporeux de 0.23 et 0.34 $cm^3.g^{-1}$ peuvent être déterminés respectivement pour C_4F_5 et $C_{25}HF$ (Tableau IV-1).

Tableau IV-1. Propriétés texturales des templates C_4F_5 et $C_{25}HF$ et des répliques céramique Rep-C_4F_5 et Rep-$C_{25}HF$[322].

Echantillon	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre pore (nm)	Volume poreux – dont microporeux ($cm^3.g^{-1}$)
C_4F_5	585 (dont 584 micropores)	0.5	0.23 – 0.23
$C_{25}HF$	802 (dont 781 micropores)	0.49	0.34 – 0.34
Rep-C_4F_5	239 (dont 234 micropores)	-	0.27 – 0.08
Rep-$C_{25}HF$	50 (dont 48 micropores)	3 - 7	0.1 – 0.01

Une étude des templates en DRX-BA ne révèle aucune organisation mésoscopique.

IV.2.2. Préparation des répliques poreuses SiBCN

Les répliques céramiques SiBCN poreuses issues du nanomoulage des templates C_4F_5 et $C_{25}HF$ par un polyborosilazane de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) sont appelées **Rep-C_4F_5** et **Rep-$C_{25}HF$** respectivement. Ce polymère précéramique a déjà été utilisé dans le chapitre II sous le nom de polymère **B**. Cette nomenclature sera conservée dans ce chapitre. Le mode opératoire est identique à celui mis en place pour préparer les céramiques mésoporeuses ordonnées SiBCN à partir du carbone mésoporeux CMK-3 (Chapitre II).

Le traitement des composites **C_4F_5/Rep-C_4F_5** et **$C_{25}HF$/Rep-$C_{25}HF$** sous ammoniac à 1000 °C pendant 3 h (1 °C.min^{-1}) conduit à des pertes de masse respectives de 40.0 et 48.5 %. Compte tenu des ratios polymère **B**/template utilisés lors de la préparation des répliques Rep-C_4F_5 et Rep-

$C_{25}HF$ et au rendement céramique du polymère **B** mesuré à 1000°C sous atmosphère d'azote (54.0 %), des pertes de masse d'environ 75.5 et 70.0 % étaient respectivement attendues. Une calcination complémentaire des composites à 600 °C sous air a donc été menée (Figure IV-3).

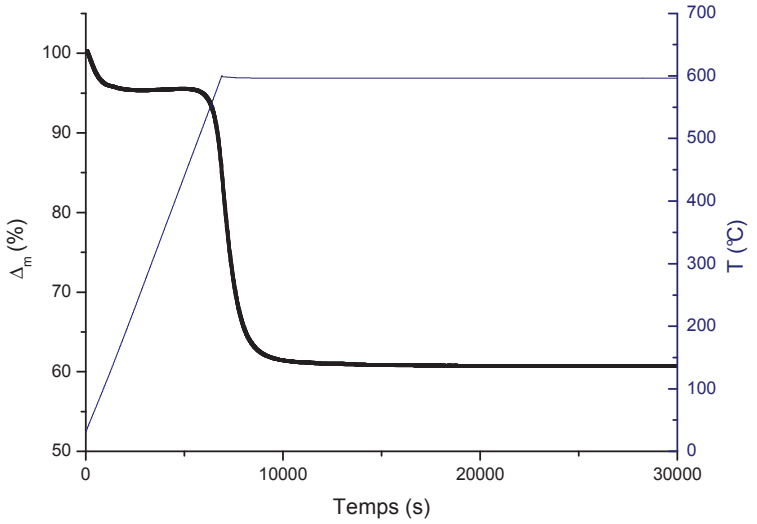


Figure IV-3. ATG sous air du composite **C_4F_5/Rep-C_4F_5** (5 °C.min^{-1} jusqu'à 600 °C, 350 minutes en isotherme à 600 °C).

Une première perte de masse (4.3 wt%), attribuable à l'élimination d'eau chimi/physisorbée au composite **C_4F_5/Rep-C_4F_5**, est relevée à basse température, tandis que l'oxydation du carbone commence à partir de 500 °C et est maximale à 600 °C. Cette perte de masse (34.5 wt%) est rapide et l'échantillon est stable sur le reste de l'isotherme. L'ensemble des résultats est consigné dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2. Pertes de masse enregistrées lors de l'élimination des templates de carbone. a) 1000 °C (NH_3, 1 °C.min^{-1}) – 3h, b) 600 °C (O_2, 5 °C.min^{-1}) – 100 min.

Composite	Traitement 1 [a] Δ_m (%)	Traitement 2 [b] Δ_m (%)	Δ_m théo. (%)	Δ_m totale (%)
C_4F_5/Rep-C_4F_5	40.0	34.5	75.5	74.5
$C_{25}HF$/Rep-$C_{25}HF$	48.5	22.0	70.0	70.5

Ces valeurs sont en adéquation avec les pertes de masse théoriques attendues (75.5 et 70.0 %).

Une analyse en diffraction des rayons X des céramiques poreuses finales (non donnée) ne montre aucun pic relatif à une éventuelle oxydation et confirme le caractère amorphe des matériaux ainsi que le choix d'une calcination complémentaire des composites sous air. Par ailleurs, une analyse en DRX-BA confirme l'absence d'une organisation mésoscopique.

La Figure IV-4 donne les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que les distributions de taille de pore des produits **Rep-C_4F_5** et **Rep-C_{25}HF** tandis que les paramètres BET sont reportés dans le Tableau IV-1.

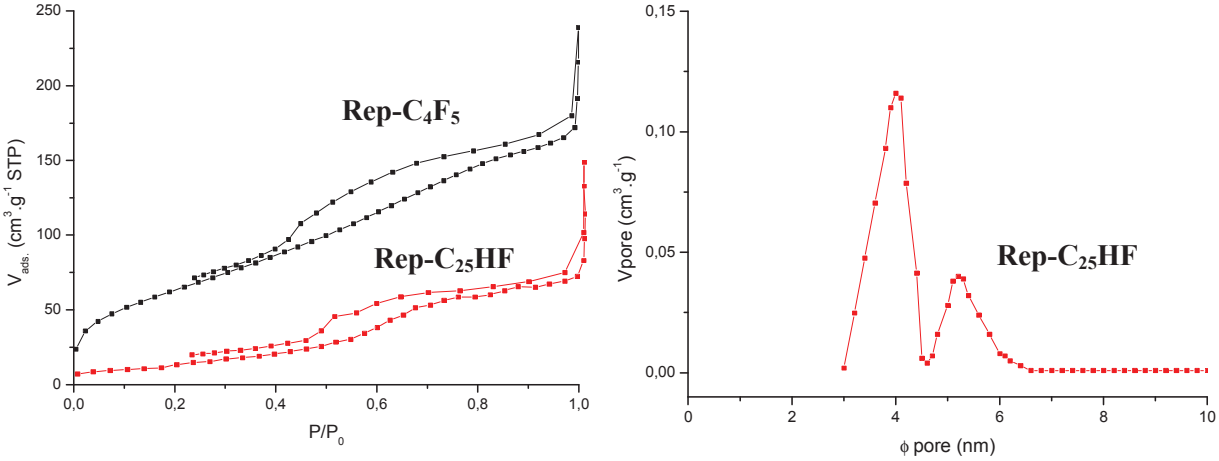


Figure IV-4. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distributions de taille de pore des matériaux Rep-C_4F_5 et Rep-C_{25}HF.

Le matériau **Rep-C_{25}HF** possède un faible volume poreux (0.1 $cm^3.g^{-1}$) et sa surface spécifique (50 $m^2.g^{-1}$) a considérablement chuté lors du procédé de nanomoulage. L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote de type IV présente une boucle d'hystérésis à P/P_0 = 0.42-0.80 peu marquée tandis qu'une seconde boucle à P/P_0 = 0.95 est probablement attribuable à une mésoporosité inter-granulaire. En accord avec la faible surface spécifique, l'adsorption minime à basse pression traduit une faible présence de micropores. L'exploitation de la branche de désorption met en avant une distribution de taille de pore centrée sur 4 nm.

L'isotherme du matériau **Rep-C_4F_5** est de type IV et possède une large boucle d'hystérésis de type H_2. La surface spécifique a été divisée par trois lors de la réplication et conserve une valeur importante d'environ 239 $m^2.g^{-1}$ alors que l'exploitation de la branche de désorption ne permet pas d'évaluer la distribution de la taille de pore. Le volume poreux a augmenté lors de la réplication (0.27 $cm^3.g^{-1}$ pour Rep-C_4F_5 contre 0.24 $cm^3.g^{-1}$ pour le moule correspondant). Si les micropores étaient majoritairement responsables du volume poreux dans les matériaux carbonés, ce sont les mésopores qui contribuent principalement au volume poreux dans la céramique **Rep-C_4F_5**.

Les répliques céramiques ont été observées en microscopie électronique (Figure IV-5).

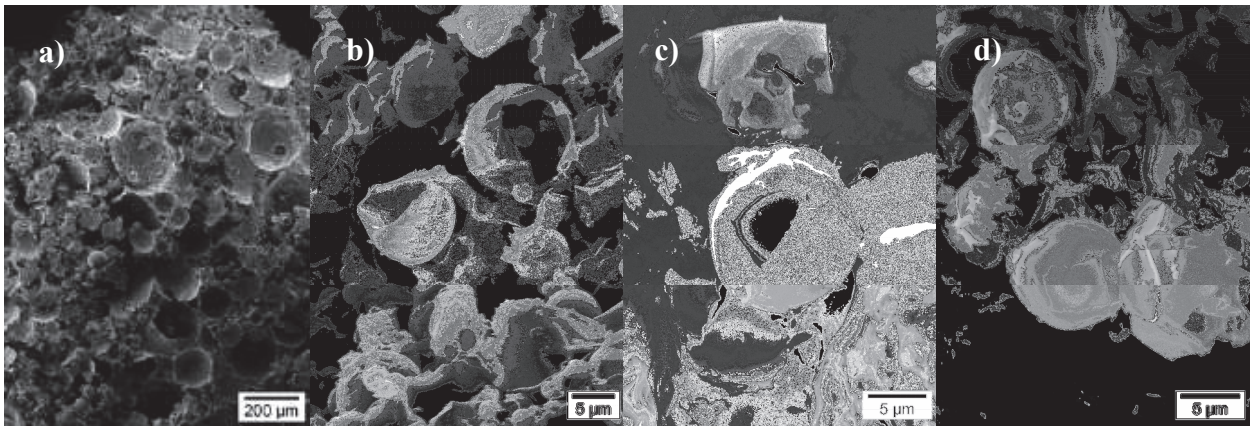


Figure IV-5. Clichés de MEB des matériaux **Rep-C_4F_5** (a et b) **Rep-C_{25}HF** (c et d).

Il est important de noter que la structure monolithique a été conservée en passant du matériau C_4F_5 à sa réplique céramique SiBCN (Figure IV-5.a). Ce point est important car il justifie une macroporosité interconnectée (Figure IV-5.b). Par ailleurs, **Rep-C_4F_5** se présente, comme ses parents « Si-HIPE » et C_4F_5, sous la forme d'une agrégation polydispersée de sphères de taille comprise entre 5 µm et 50 µm.

Dans le cas de **Rep-C_{25}HF**, la forme monolithique a été majoritairement perdue. L'analyse en MEB ne révèle la présence que de quelques sphères creuses isolées.

Une analyse de porosimétrie par intrusion de mercure a été réalisée afin d'obtenir des informations sur la taille des fenêtres connectant deux macropores adjacents (Figure IV-6). Les données correspondantes sont consignées dans le Tableau IV-3.

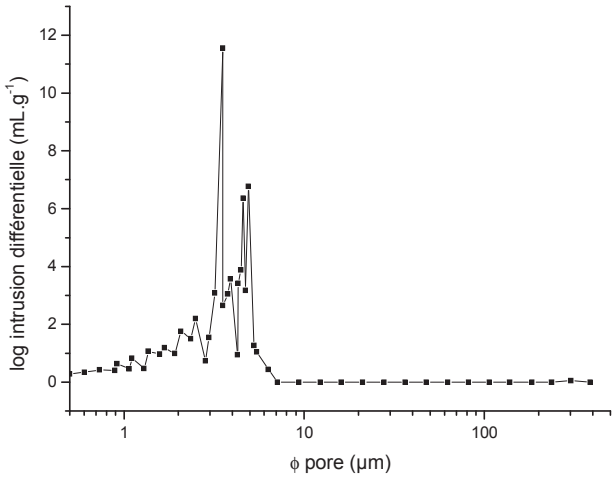


Figure IV-6. Distribution de taille de pore macroscopique (porosimétrie par intrusion de mercure).

La première conclusion à tirer est que la mousse **Rep-C_4F_5** a résisté à la porosimétrie par intrusion de mercure sans effondrement de sa structure, ce qui témoigne d'une certaine

robustesse mécanique, importante pour une utilisation comme support de catalyse ou matrice d'accueil pour former des matériaux hybrides.

Tableau IV-3. Données de porosimétrie par intrusion de mercure.

Echantillon	C_4F_5	Rep-C_4F_5
Volume Intrusion ($cm^3.g^{-1}$)	4.5	2.0
Porosité (%)	75	51
Densité bulk ($g.cm^{-3}$)	0.16	0.25
Densité apparente ($g.cm^{-3}$)	0.65	0.51

Conformément à ce qui a été observé par MEB, la porosimétrie par intrusion de mercure (Figure IV-6) présente une distribution de taille polydisperse, allant de 1 à 8 µm environ, pour les fenêtres connectant deux pores adjacents. Cette distribution est très similaire à celle du moule de carbone C_4F_5 bien qu'elle soit légèrement plus étroite. Cette observation témoigne de la disparition des plus petites fenêtres de connexion et de la diminution en taille des plus grandes. Les clichés de MEB (Figure IV-5 a) et b)) vont dans ce sens et montrent une augmentation de l'épaisseur des coquilles qui se traduit par une diminution de la taille des fenêtres de connexion.

La porosimétrie par intrusion de mercure permet de calculer une porosité d'environ 51 % pour le matériau **Rep-C_4F_5**. Cette valeur est inférieure à celle du moule de carbone correspondant mais est cohérente avec les précédents résultats et le protocole expérimental suivi. Lors de la réplications des silices « HIPE » originales, Brun et *al.* avaient observé de telles valeurs de porosité pour des imprégnations de silices réalisées avec des solutions de résines résorcinol/formaldéhyde concentrées[322]. Dans notre procédure, la solution de polyborosilazane qui a imprégné les mousses macrocellulaires de carbone a été concentrée autant que possible, ce qui explique probablement la formation de coquilles possédant d'épaisses parois et un monolithe céramique à plus faible porosité que le moule de carbone correspondant.

Une analyse élémentaire, réalisée par EDX, a finalement permis d'attribuer respectivement aux matériaux **Rep-C_4F_5** et **Rep-$C_{25}HF$** des formules empiriques de $Si_{3.0}B_{0.9}C_{4.1}N_{1.7}$ et $Si_{3.0}B_{1.1}C_{4.0}N_{1.9}$ (avec des teneurs en oxygène de 3.1 et 3.2 wt%) proches de celle de la céramique analogue SiBCN obtenue sans imprégnation $Si_{3.0}B_{1.0}C_{4.5}N_{2.1}$ (teneur en oxygène de 1.2 wt%). Ce résultat confirme l'efficacité de l'élimination des moules. En effet, les répliques

céramique présentent notamment des teneurs en carbone similaires à celle du matériau décrit par Riedel et *al.*[81] même si leur couleur (marron foncé, Figure IV-7) laisse présager d'une perte de carbone libre.



Figure IV-7. Cliché numérique de **Rep-C_4F_5**.

Les matériaux décrits dans cette partie montrent une architecture poreuse hiérarchisée et une importante macroporosité générée par des cellules ouvertes interconnectées. La combinaison unique de la structure poreuse (faible densité, importante surface spécifique) et des propriétés intrinsèques de la phase SiBCN (stabilité thermique et résistance à l'oxydation à haute température) rend cette nouvelle classe de matériaux poreux prometteuse pour une utilisation en tant que membrane de filtration ou support de catalyse. Enfin, les propriétés mécaniques de ces répliques céramique, et notamment leur résistance lors de tests par compression, seront prochainement évaluées.

IV.2.3. Partie expérimentale

Les répliques **Rep-C_4F_5** et **Rep-$C_{25}HF$** ont été synthétisées par nanomoulage à partir des matériaux C_4F_5 et $C_{25}HF$ et d'un polyborosilazane (Polymère **B**) de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2). Les deux protocoles étant identiques, un seul sera décrit.

Dans une procédure typique, 1.00 g de $C_{25}HF$ (C_4F_5) est séché sous vide (10^{-2} mmbar) à 150 °C pendant 4 h. Une fois le carbone ramené à température ambiante, 0.8 (0.6) g de polymère **B** dissout dans 2.5 mL de tétrahydrofurane (THF) lui est ajouté sous légère agitation. Le mélange obtenu est agité pendant deux jours puis chauffé à 40 °C sous vide pendant 4 heures pour éliminer le solvant. La poudre est ensuite pyrolysée sous azote (0.039 $m.s^{-1}$) à 1000 °C (1 $°C.min^{-1}$) pendant 2 heures. Le composite est finalement soumis à un traitement thermique sous ammoniac à 1000 °C (1 $°C.min^{-1}$, 3 h) puis calciné sous air à 600 °C (5 $°C.min^{-1}$, 100 minutes) et génère la réplique **Rep-$C_{25}HF$** (**Rep-C_4F_5**).

IV.3. Réplication de templates de carbone micro-/mésoporeux

Une collaboration avec le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC, Dr. J. Parmentier) de Mulhouse dans le cadre du projet ANR CerPoNo (synthèse de céramiques poreuses non-oxydes à partir d'endo- et d'exo-structurants) a permis de développer la synthèse de répliques céramique SiBCN à partir de différents templates de carbone dénommés **Méso-400** et **Micro-800**.

IV.3.1. Propriétés des moules Méso-400 et Micro-800

Micro-800 est la réplique carbonée d'une zéolithe de type faujasite (Figure IV-8) obtenue à partir de propylène par nanomoulage en voie gazeuse à 800 °C. La zéolithe est ensuite éliminée par traitement du composite à l'acide fluorhydrique. De part leurs propriétés structurales singulières, les zéolithes sont aujourd'hui largement utilisées comme tamis moléculaire et impliquées dans de nombreuses réactions catalytiques. L'idée de cette partie sera donc de conserver au mieux cette structure lors d'un double processus de nanomoulage afin de créer un matériau céramique avec une stabilité structurale accrue.

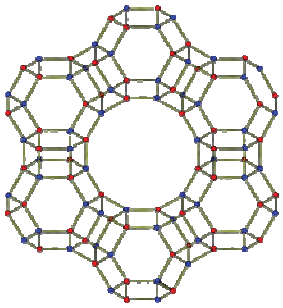


Figure IV-8. Structure de la faujasite.

Méso-400 est un carbone mésoporeux synthétisé par voie directe selon le protocole de Wang et *al.* à partir d'une résine phénolique (résorcinol-formaldéhyde) et d'un agent structurant de type bloc copolymère (F127) en milieu acide[323]. La lente évaporation du solvant, suivie d'une double étape de réticulation de la résine puis une carbonisation ultérieure du mélange sous azote à 400 °C génère un carbone présentant une mésoporosité organisée selon le groupe de symétrie 2-D hexagonal *p6mm* et une très importante stabilité thermique jusqu'à 2400-2600 °C. **Meso-400** possède ainsi un potentiel dans des applications de type support de catalyse pour les piles à combustible.

La Figure IV-9 donne les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que les distributions de taille de pore des templates **Méso-400** et **Micro-800** tandis que les paramètres BET sont reportés dans le Tableau IV-4.

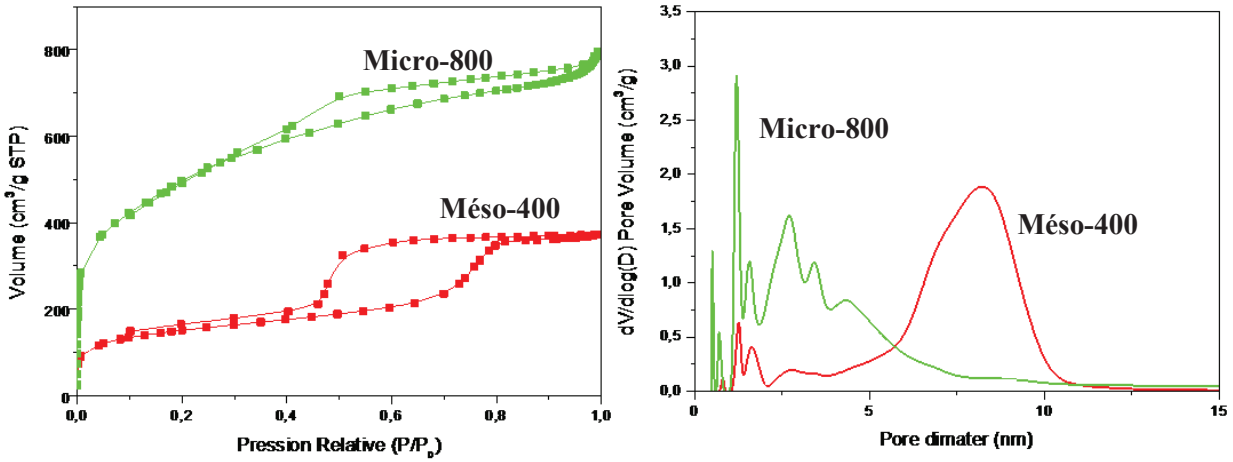


Figure IV-9. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distributions de taille de pore des templates **Méso-400** et **Micro-800**.

Le matériau **Méso-400** présente une isotherme de type IV, avec une boucle d'hystérésis de type H_1 caractéristique des matériaux possédant des mésopores cylindriques. La manométrie d'adsorption d'azote permet de déterminer une surface spécifique de 495 $m^2.g^{-1}$ et un volume poreux de 0.57 $cm^3.g^{-1}$. La distribution de taille de pore, calculée à partir de la branche de désorption par la méthode BJH, est centrée sur 7 nm (Figure IV-9)

L'isotherme d'adsorption/désorption de **Micro-800** présente une forte adsorption d'azote dans le domaine des basses pressions relatives (P/P_0 = 0-0.01) significative d'une nature partiellement supermicroporeuse (1.0 nm <diamètre de pore <2.0 nm). Le matériau Micro-800 possède un volume poreux de 0.66 $cm^3.g^{-1}$ (dont 0.66 de volume microporeux) et une surface spécifique élevée d'environ 1708 $m^2.g^{-1}$. La distribution de taille de pore de Micro-800 montre trois maxima pour des diamètres de pores d'environ 0.6, 1.0 et 2.5 nm. Le premier type de porosité (0.6 nm) est attribué à l'adsorption sur des sites localisés dus à des défauts de surface et/ou à des ultramicropores. La seconde porosité (environ 1.0 nm) est due à la dissolution des murs de la zéolithe. Le troisième maximum, observé découle du remplissage incomplet du moule.

Tableau IV-4. Propriétés texturales des templates **Méso-400** et **Micro-800** et des répliques céramique **Rep-Micro** et **Rep-Méso**.

	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre pore (nm)	Volume poreux – dont microporeux ($cm^3.g^{-1}$)
Méso-400	495	5 - 10	0.57 - 0.24
Micro-800	1708	0 - 4	0.66 - 0.66
Rep-Méso	50	-	0.06 - 0
Rep-Micro	189	0 - 8	0.21 - 0.07

Les templates ont également été observés en microscopie électronique (Figure IV-10). Le cliché de MEB de l'échantillon **Micro-800** révèle une distribution homogène de particules de taille submicronique alors que le cliché de MET de l'échantillon **Méso-400** décrit une distribution homogène de mésopores d'environ 7 nm de diamètre, en accord avec les données BET.

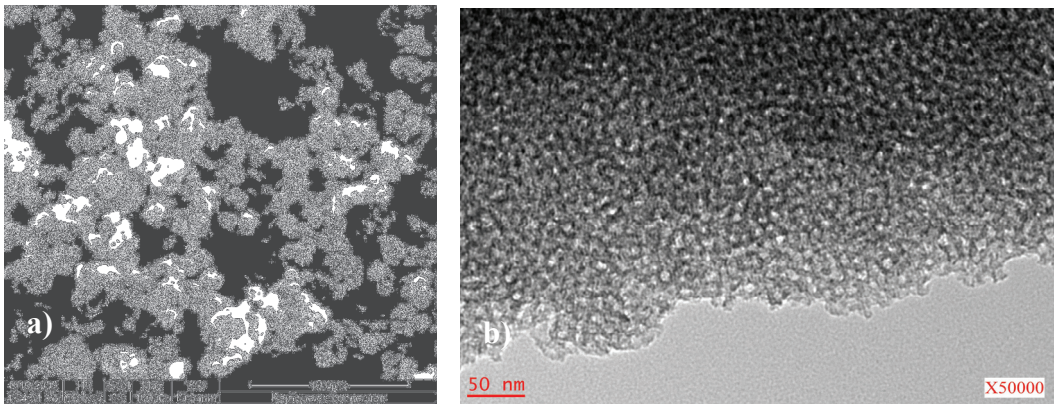


Figure IV-10. Clichés de a) MEB de **Micro-800** et b) de MET de **Méso-400**.

Conformément au cliché MET (Figure IV-10.b), le carbone **Méso-400** ne semble pas présenter d'organisation à grande échelle. Cette observation est confirmée par la DRX-BA du matériau qui ne présente aucun de pic de diffraction. La même observation est faite pour le carbone **Micro-800** (diffractogrammes non montrés).

IV.3.2. Préparation des répliques poreuses SiBCN

Les répliques céramique SiBCN poreuses issues du nanomoulage à partir des templates **Méso-400** et **Micro-800** et du polyborosilazane (polymère **B**) de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) sont appelées **Rep-Méso** et **Rep-Micro** respectivement.

Une étude de la stabilité thermique des templates de carbone sous air a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) afin de mettre au point les conditions expérimentales d'élimination du template dans la synthèse des répliques céramique SiBCN poreuses.

L'ATG des carbones micro-/mésoporeux sous air met en évidence une perte de masse qui commence à partir de 500 °C et maximale à 600 °C. Cette perte de masse correspond à l'oxydation du carbone (Figure IV-11).

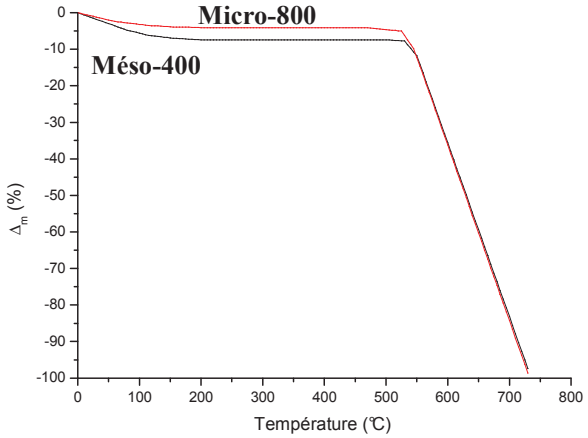


Figure IV-11. ATG sous air des templates **Méso-400** et **Micro-800**.

En accord avec cette analyse, les templates de carbone seront éliminés par calcination sous air à 600 °C.

Conformément aux ratios polymère **B**/template utilisés lors de la préparation des répliques **Rep-Méso** et **Rep-Micro** et au rendement céramique du polymère **B** mesuré à 1000 °C sous atmosphère d'azote (54.0 %), des ratios massiques **Rep-Méso/Méso-400** et **Rep-Micro/micro-800** de 0.61 et 0.71 sont envisagés respectivement dans les composites Rep-Méso/Méso-400 et Rep-Micro/micro-800 avant l'élimination des templates de carbone. Une calcination menée à 600 °C sous air engendre des pertes de masse d'environ 59.5 et 63.0 % respectivement pour les composites **Rep-Micro/micro-800** et **Rep-Méso/Méso-400** (Tableau IV-5).

Tableau IV-5. Pertes de masse enregistrées lors de l'élimination des templates de carbone. a) 600 °C (O_2, 5 °C.min^{-1}) – 90 minutes.

Composite	Traitement[a)] Δ_m (%)	Δ_m théo. (%)
Rep-Méso/Méso-400	63.0	62.0
Rep-Micro/micro-800	59.5	58.0

Ces valeurs sont en adéquation avec les pertes de masse théoriques attendues (62.0 et 58.0 %). Par ailleurs, une diffraction des rayons X aux grands angles des répliques poreuses finales ne montre aucun pic et confirme le caractère amorphe de ces matériaux et l'absence de silice qui aurait pu se former à la suite du traitement à l'air du composite.

La Figure IV-12 donne les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que les distributions de taille de pore des produits **Rep-Méso** et **Rep-Micro** tandis que les paramètres BET sont reportés dans le Tableau IV-4.

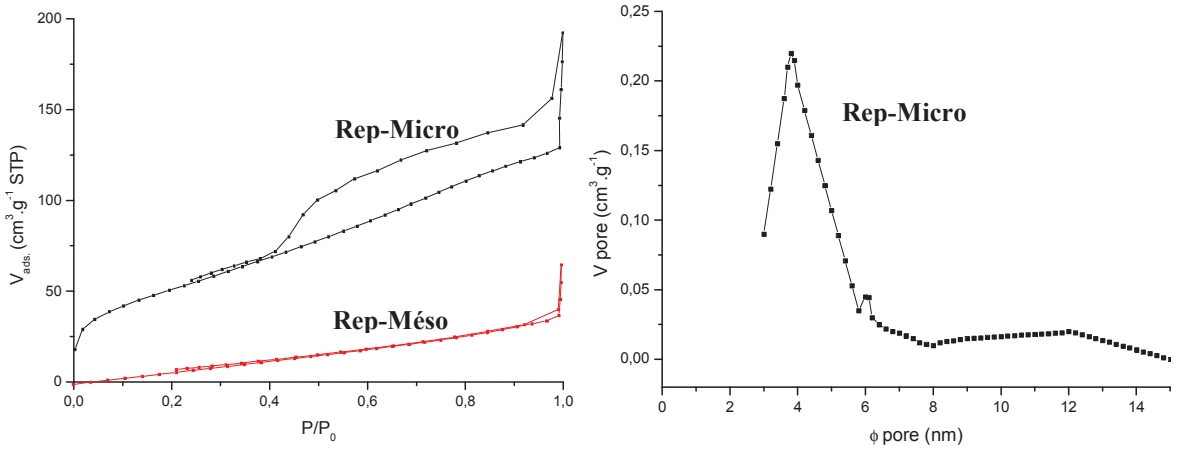


Figure IV-12. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distributions de taille de pore des matériaux **Rep-Micro** et **Rep-Méso**.

Le matériau **Rep-Méso** possède un volume poreux négligeable (0.06 $cm^3.g^{-1}$) et son isotherme ne présente plus qu'une légère boucle d'hystérésis à partir de $P/P_0 = 0.95$ probablement attribuable à une mésoporosité inter-granulaire. Par ailleurs, la surface spécifique (50 $m^2.g^{-1}$) a été divisée par un facteur dix lors du nanomoulage et l'exploitation de la branche de désorption ne permet pas d'évaluer la distribution de la taille de pore. Cette diminution des caractéristiques poreuses peut avoir plusieurs explications. Au contraire de templates de carbone de type CMK-3, le matériau Méso-400 possédait une surface spécifique (495 $m^2.g^{-1}$) et un volume poreux (0.57 $cm^3.g^{-1}$) moyen ce qui limite la quantité de précurseur pouvant être infiltrée. L'absence d'organisation du template (en accord avec la DRX-BA) peut également être un frein à l'obtention de matériaux à large surface spécifique et volume poreux.

L'isotherme du matériau **Rep-Micro** possède une large boucle d'hystérésis caractéristique d'une condensation capillaire de mésopores. La surface spécifique a largement diminué lors de la réplication mais conserve une valeur intéressante d'environ 189 $m^2.g^{-1}$. Néanmoins, cette valeur est largement inférieure à celle du template de carbone en raison d'une plus faible présence de

micropores. La distribution de taille de pore est maintenant centrée autour de 4-10 nm alors qu'un intéressant volume poreux de 0.21 $cm^3.g^{-1}$ (dont 0.07 de microporosité) est calculé. La chute du volume microporeux est à corréler avec le déplacement de la distribution de taille de pore, des (ultra)micropores vers les mésopores, et pose également la question de l'accessibilité des plus petits pores pour le polyborosilazane utilisé.

IV.3.3. Partie expérimentale

Les répliques céramique SiBCN **Rep-Méso** et **Rep-Micro** ont été obtenues par imprégnation des templates Méso-400 et Micro-800 avec un polyborosilazane (polymère **B**) de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2). Les deux protocoles étant identiques, un seul sera décrit.

Dans une procédure typique, 1.00 g de Méso-400 (Micro-800) est séché sous vide (10^{-2} mmbar) à 150 °C pendant 4 h. Une fois le carbone ramené à température ambiante, 1.14 (1.32) g de polymère **B** dissout dans 3 mL de tétrahydrofurane (THF) lui est ajouté sous légère agitation. Le mélange obtenu est agité pendant deux jours puis chauffé à 40 °C sous vide pendant 4 heures pour éliminer le solvant. La poudre est ensuite pyrolysée sous azote (0.039 $m.s^{-1}$) à 1000 °C (1 $°C.min^{-1}$) pendant 2 heures. Le composite est finalement calciné sous air à 600 °C pendant environ 90 minutes et génère le matériau **Rep-Méso** (**Rep-Micro**).

IV.4. Les SiBCN activés

IV.4.1. La stratégie

Les charbons actifs (CAs) sont des carbones microporeux inertes possédant une surface spécifique généralement comprise entre 500 et 1500 m² par gramme[324]. Les micro- et mésopores sont essentiellement responsables de ces importantes valeurs. Ces matériaux, généralement commerciaux, présentent de nombreux avantages. Ils sont bon marché et disponibles sous différentes formes (poudre ou monolithe) dans une large gamme de taille de pore et de volume poreux et peuvent être facilement éliminés par combustion.

Ces dernières années, plusieurs groupes se sont intéressés à l'utilisation de charbons actifs comme template pour le nanomoulage. Schwickardi et *al.* ont synthétisé une série d'oxydes métalliques poreux par imprégnation de différents charbons actifs[132]. Les pores des CAs n'étant pas interconnectés, les répliques obtenues présentent une porosité principalement texturale. Dans cette étude, les oxydes métalliques ont été synthétisés dans des phases définies, amorphes ou partiellement cristallines et montrent des surfaces spécifiques intéressantes (typiquement entre 50 et 200 $m^2.g^{-1}$). Récemment, d'autres études ont démontré l'intérêt d'oxydes métalliques poreux, notamment en catalyse, et décrivent la synthèse d'oxyde de manganèse[133], d'oxydes mixtes de cobalt et de chrome[134] ou d'oxyde de cérium[135].
Zettl et *al.*[136] ont décrit en 2004 la fabrication d'un nitrure de bore par imprégnation gazeuse d'un charbon actif avec de l'oxyde de bore B_2O_3. Le traitement thermique sous azote à 1580 °C permet de générer un système $B_xC_yN_z$. Une calcination sous air assure finalement l'élimination des éventuelles traces de template et produit un nitrure de bore poreux pur présentant une surface spécifique de 168 $m^2.g^{-1}$, un volume poreux de 0.27 $cm^3.g^{-1}$ et une taille de pore moyenne de 32.2 Å.

Cette partie s'intéressera à la synthèse de répliques céramique SiBCN à partir de deux charbons actifs (CAs) Norit© commerciaux. Cette stratégie est particulièrement novatrice car ces CAs n'ont encore jamais été intégrés à la synthèse de matériaux poreux de type non-oxyde. L'idée est donc de tirer partie des nombreux avantages des CAs (faible coût et large gamme de caractéristiques texturales notamment) et des propriétés de la phase SiBCN afin de générer des matériaux capables d'opérer en conditions drastiques.

IV.4.2. Propriétés des CAs RX3 et Cap Super

Les deux charbons actifs étudiés dans cette partie sont le **RX3** et le **Cap Super**. Ce dernier est une poudre pulvérulente tandis que RX3 se présente sous la forme de monolithes millimétriques. Cette forme spécifique est intéressante à plusieurs niveaux. En effet, les « pièces » sont plus faciles à manipuler et sont recommandées pour des applications telles que la catalyse ou la filtration particulaire (*cf.* § II.5.).

La Figure IV-13 donne les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que les distributions de taille de pore des CAs **RX3** et **Cap Super** tandis que les paramètres BET sont reportés dans le Tableau IV-6.

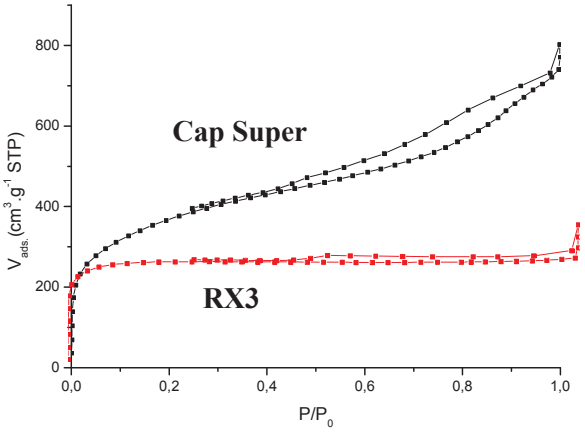


Figure IV-13. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des CAs **RX3** et **Cap Super**.

L'isotherme du matériau **RX3** est de type I et est caractéristique de l'adsorption sur les charbons microporeux. Un plateau correspondant à l'occupation de la totalité des sites de surface est observé dès les premières valeurs de P/P_0. Par ailleurs, une boucle d'hystérésis peu marquée indique la présence d'une faible condensation capillaire.

L'isotherme du charbon actif **Cap Super** présente une forte adsorption d'azote dans le domaine des basses pressions relatives (P/P_0 = 0-0.01) significative d'une nature partiellement supermicroporeuse (1.0 nm<diamètre de pore<2.0 nm). Par ailleurs, la boucle d'hystérésis de cette isotherme ne présente pas de palier en fin d'adsorption.

Ces deux matériaux possèdent une importante surface spécifique (> 1200 $m^2.g^{-1}$) et l'écart entre leurs volumes poreux (0.47 et 1.13 $cm^3.g^{-1}$ respectivement pour RX3 et Cap Super) se justifie par la présence de mésopores pour Cap Super. En effet, l'exploitation de la branche de désorption

des charbons actifs indique une distribution de taille de pore inférieure à 5 nm pour RX3 et comprise entre 0 et 20 nm pour Cap Super.

Tableau IV-6. Propriétés texturales des CAs RX3 et Cap Super et des répliques céramique **Rep-RX3** et **Rep-Cap Super**.

Echantillon	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre pore (nm)	Volume poreux – dont microporeux ($cm^3.g^{-1}$)
RX3	1247 (dont 907 micropores)	0 - 5	0.47 - 0.41
Cap Super	1272 (dont 853 micropores)	0 - 20	1.13 - 0.51
Rep-RX3	25	0 - 10	0.05 - X
Rep-Cap Super	120 (dont 88 micropores)	0 - 10	0.19 - 0.04

IV.4.2. Préparation des répliques poreuses SiBCN

Les répliques céramique SiBCN poreuses issues du nanomoulage à partir des templates RX3 et Cap Super et du polyborosilazane (polymère **B**) de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) sont appelées **Rep-RX3** et **Rep-Cap** Super respectivement. Le mode opératoire est identique à celui mis en place pour les SiBCN mésoporeux obtenus à partir du CMK-3 et des SiBCN hiérarchisés obtenus à partir du C_4F_5.

Les pertes de masses enregistrées lors du traitement des composites **RX3/Rep-RX3** et **Cap Super/Rep-Cap Super** sous ammoniac à 1000 °C pendant 5 h (5 $°C.min^{-1}$) sont consignées dans le Tableau IV-7. Compte tenu des ratios massiques polymère **B**/charbon actif utilisés lors de la préparation des répliques et du rendement céramique du polymère **B** mesuré à 1000 °C sous azote (54.0 %), des pertes de masse d'environ 66.0 et 47.0 % étaient respectivement attendues pour les composites RX3/Rep-RX3 et Cap Super/Rep-Cap Super.

Tableau IV-7. Pertes de masse enregistrées lors de l'élimination des templates de carbone. a) 1000 °C (NH_3, 5 $°C.min^{-1}$) – 5h

Composite	Traitement[a)] Δ_m (%)	Δ_m théo. (%)
RX3/Rep-RX3	88.0	66.0
Cap Super/Rep-Cap Super	49.0	47.0

Une analyse élémentaire réalisée par EDX permet d'attribuer les formules empiriques suivantes $Si_{3.0}B_{1.0}C_{3.9}N_{1.8}$ et $Si_{3.0}B_{1.1}C_{3.7}N_{2.1}$ (avec des teneurs en oxygène de 5.0 et 4.7 wt%)

respectivement aux matériaux **Rep-RX3** et **Rep-Cap Super**. Ces formules sont proches de celle de la céramique analogue SiBCN obtenue sans imprégnation $Si_{3.0}B_{1.0}C_{4.5}N_{2.1}$ (teneur en oxygène de 1.2 wt%). La teneur en carbone de chaque réplique est conforme à celle du matériau référence décrit par Riedel[81]. Cette observation permet d'écarter l'hypothèse d'une élimination excessive de carbone libre lors du traitement des matériaux sous ammoniac. Le taux d'oxygène rend compte d'une présence non négligeable d'espèces à base d'oxyde dans les charbons actifs qui ont tendance à « contaminer » le polymère précéramique confiné.

La céramique poreuse **Rep-RX3** possédant une composition chimique adéquate, une mauvaise élimination du charbon actif ne peut être impliquée. La perte de masse observée étant considérablement supérieure à la perte de masse théorique, seule l'étape d'imprégnation peut être mise en cause. En effet, une imprégnation d'environ 27 % du template peut être déterminée (en accord la perte de masse observée). Par ailleurs, il est intéressant de constater que la céramique Rep-RX3 a conservé la forme de granulé du template en dépit d'un faible taux d'infiltration du précurseur de type polyborosilazane.
A l'inverse, la perte de masse enregistrée pour le composite **Cap Super/Rep-Cap Super** est en adéquation avec la valeur théorique et valide également le traitement sous ammoniac choisi pour l'élimination du charbon actif.

La Figure IV-14 donne les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que les distributions de taille de pore des produits **Rep-Cap Super** et **Rep-RX3** tandis que les paramètres BET sont reportés dans le Tableau IV-6.

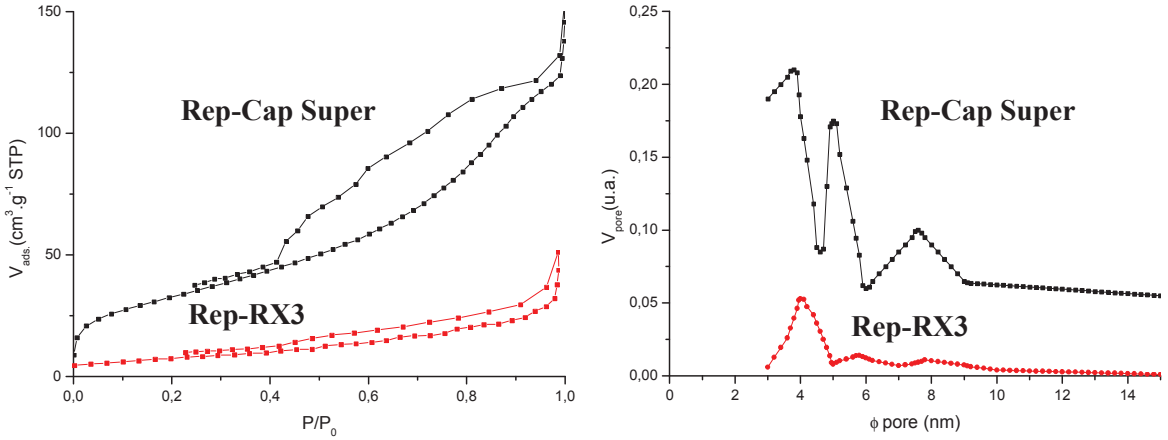


Figure IV-14. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distributions de taille de pore des matériaux Rep-Cap Super et Rep-RX3.

Sur la gamme des basses pressions, l'isotherme de **Rep-RX3** montre un comportement d'adsorption multicouche de type II avec une hystérèse de type H_3. La boucle de type H_3, qui ne montre aucune limite d'adsorption à P/P_0 élevé, est caractéristique d'un agrégat « non rigide » de particules plates ayant des pores en forme de fente[325]. La faible surface spécifique (25 $m^2.g^{-1}$) de **Rep-RX3** est le reflet de la nature largement microporeuse du template de départ. Ceci suggère une évidente difficulté d'imprégnation des micropores par la solution de polyborosilazane malgré la conservation de la forme de granulé lors du nanomoulage. La nature même du charbon actif, et plus particulièrement sa polarité, peut également être engagée dans ce cas. En effet, notre groupe avait déjà constaté un blocage de pore lors de l'imprégnation d'une silice de type SBA-15 avec un précurseur de nitrure de bore[142].

L'utilisation de **Cap Super** comme template génère une céramique SiBCN à plus importante surface spécifique (120 $m^2.g^{-1}$). L'isotherme de Rep-Cap Super est de type IV avec une large boucle d'hystérésis H_2 caractéristique d'une importante condensation capillaire. Ces mésopores sont principalement responsables de l'important volume poreux (0.19 $cm^3.g^{-1}$) tandis que l'exploitation de la branche de désorption de l'isotherme permet d'observer une distribution homogène de taille de mésopore sur la gamme 0-10 nm.

Les échantillons ont été examinés en microscopie électronique à balayage (Figure IV-15).

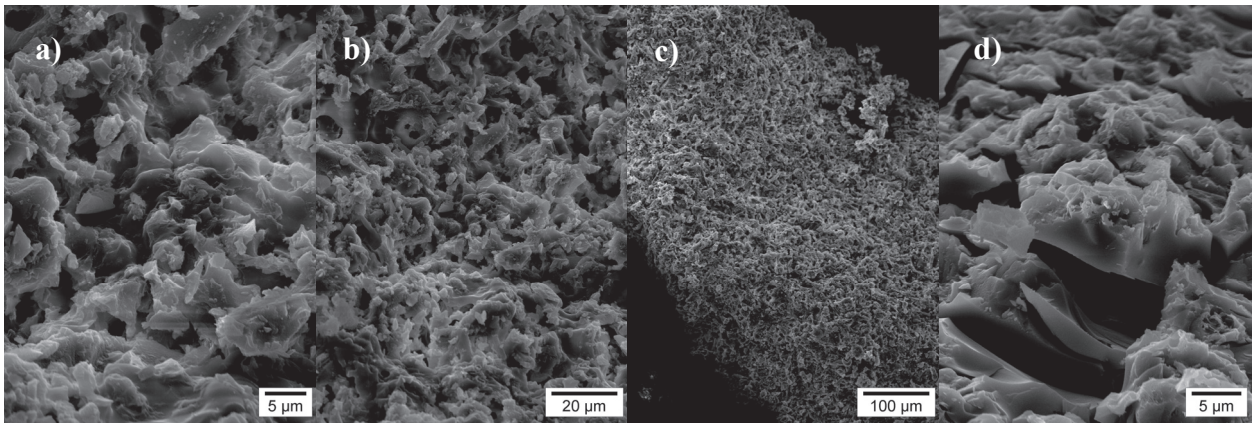


Figure IV-15. Clichés de MEB des matériaux Rep-Cap Super (a et b) Rep-RX3 (c et d).

Les clichés **a)** et **b)** montrent une distribution particulaire assez hétérogène pour **Rep-Cap Super** tandis que le cliché **c)** confirme la conservation de la forme en granulé du CA lors du nanomoulage. L'image **d)** est en accord avec les résultats d'adsorption d'azote : des particules en forme de feuillets/plaquettes sont retrouvées. L'expansion de ces dernières conduit probablement

à une condensation capillaire et explique la boucle d'hystérésis. Par ailleurs, la présence de macropores submicroniques est également relevée.

Une analyse en diffraction des rayons X de la céramique **Rep-Cap Super** (non donnée) ne montre aucun pic relatif à une éventuelle oxydation. La diffraction aux grands angles de **Rep-RX3** révèle trois légers pics à 20.9, 22.0 et 26.8° qui peuvent être attribués à de la silice peu cristallisée (Figure IV-16).

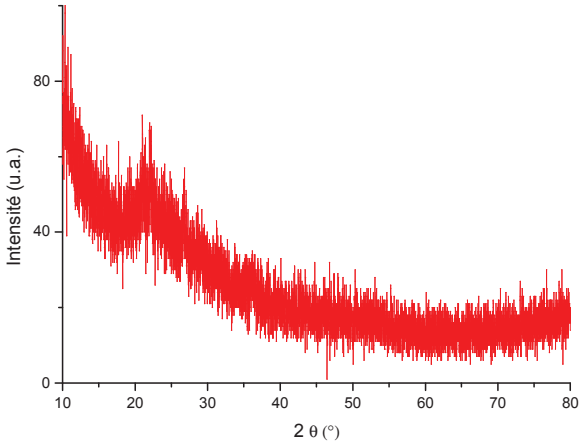


Figure IV-16. DRX de la céramique Rep-RX3

Le type de charbon actif utilisé lors du processus de nanomoulage semble avoir une importance considérable sur la qualité et la nature des répliques finales. Si l'utilisation de **Cap Super** conduit à une réplique céramique à surface spécifique (120 $m^2.g^{-1}$) et volume poreux considérable (0.19 $cm^3.g^{-1}$), l'échantillon **RX3** ne semble pas adapté au processus de nanomoulage en dépit d'une surface spécifique comparable à celle de Cap Super. Ce résultat met en lumière la nécessité d'une mésoporosité développée dans le charbon actif et plus généralement dans les moules poreux. En effet, la surface spécifique et le volume poreux dus aux micropores chutent de façon importante dans les deux cas (probablement en raison de l'accessibilité de petits pores pour le précurseur céramique) tandis que les mésopores sont considérablement moins affectés par le processus de nanomoulage.

IV.4.3. Partie expérimentale

Les répliques **Rep-RX3** et **Rep-Cap Super** ont été synthétisées par nanomoulage à partir des charbons actifs RX3 et Cap Super et d'un polyborosilazane (polymère **B**) de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2). Les deux protocoles étant identiques, un seul sera décrit.

Dans une procédure typique, 1.00 g de **Cap Super** (**RX3**) est séché sous vide (10^{-2} mmbar) à 150 °C pendant 4 h. Une fois le carbone ramené à température ambiante, 1.28 (0.56) g de polymère **B** dissout dans 3 mL de tétrahydrofurane (THF) lui sont ajoutés sous légère agitation. Le mélange obtenu est agité pendant deux jours puis chauffé à 40 °C sous vide pendant 4 h pour éliminer le solvant. La poudre est ensuite traitée sous azote à 300 °C (1 °C.min^{-1}, 0,039 m.s^{-1}) pendant deux heures. Le composite obtenu est alors soumis à une deuxième imprégnation. 0.86 (0.38) g de polymère **B** dissout dans 2 mL de THF est ajouté sous agitation au composite. Le mélange est à nouveau agité pendant deux jours puis chauffé à 40 °C sous vide pendant 4 heures. La poudre est ensuite pyrolysée sous azote à 1000 °C (1 °C.min^{-1}, 0.039 m.s^{-1}) pendant 2 heures. Le composite est finalement traité sous ammoniac à 1000 °C pendant environ 5h et génère la réplique **Rep-Cap Super** (**Rep-RX3**).

IV.5. La phase SiAlCN

Une collaboration avec le « Laboratory for Hybrid Research » (Pr. Y. Sugahara) de l'université Waseda de Tokyo a permis de développer la synthèse de céramiques de type Si/Al/C/N mésoporeuses ordonnées par nanomoulage à partir d'un carbone mésoporeux CMK-3 et d'un précurseur de type polyaluminosilazane.

IV.5.1. Synthèse et caractérisation des précurseurs

Les polyaluminosilazanes étudiés dans cette partie ont été préparés à partir du perhydropolysilazane (PHPS) et d'un poly(éthyliminoalane) $(HAlNR)_n$ de type cage dont la synthèse sera également présentée dans cette partie. Ces deux composés sont connus pour être respectivement des précurseurs de nitrure de silicium Si_3N_4 et de nitrure d'aluminium AlN.

Le PHPS est considéré comme étant le précurseur polymérique le plus approprié à la production de nitrure de silicium de haute pureté. Il est synthétisé à l'échelle semi-industrielle selon la réaction donnée en Figure IV-17 :

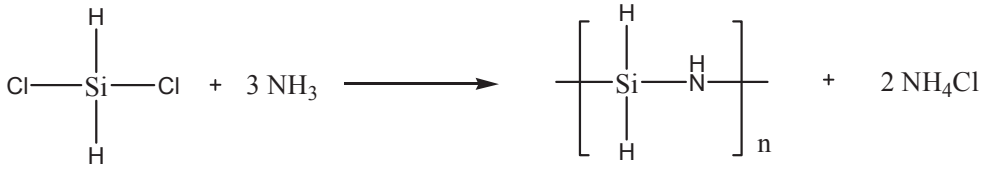


Figure IV-17. Synthèse du PHPS selon Seyferth et *al.*[326].

IV.5.1.1. Caractérisation des précurseurs

*IV.5.1.1.1. Synthèse de $(HAlNEt)_n$ - **PEIA***

La préparation du poly(éthyliminoalane) a été donnée dans la littérature par Koyama et *al.*[73]. Ce polymère précéramique se présente sous la forme d'un solide blanc et il est obtenu par réaction entre $LiAlH_4$ et $EtNH_2.HCl$ avec un rendement de 34 % (Eq. **(1)**).

$$n\ LiAlH_4 + n\ EtNH_2.HCl \longrightarrow (HAlNEt)_n + n\ LiCl + 3n\ H_2 \qquad \textbf{(1)}$$

Le spectre RMN ^1H du **PEIA** (non donné) présente deux lots de triplets (CH_3) à 1.31 et 1.41 ppm et de quadruplets (CH_2) à 3.15 et 3.27 ppm, en accord avec ceux décrit précédemment pour un octamère $[(HAlNEt)_n]$ de type cage[327]. La structure du poly(éthyliminoalane) correspondant est décrite en Figure IV-18.

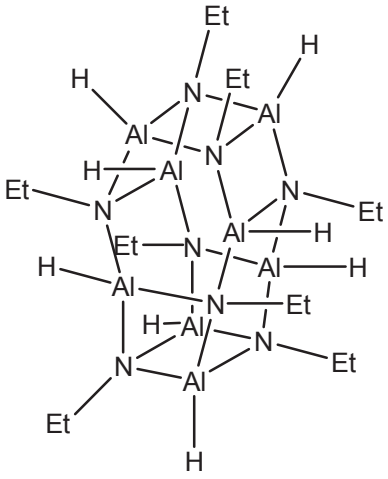


Figure IV-18. Structure du poly(éthyliminoalane) $(HAlNEt)_n$ de type cage.

Par ailleurs, la présence de quadruplets minoritaires à 3.1-3.4 ppm confirme l'existence d'espèces possédant une valeur de *n* différente. La liaison Al-H est identifiée *via* un large signal à 4.56 ppm, tandis que le spectre RMN du ^{13}C montre deux signaux CH_3 à 19.6 et 21.3 ppm et deux signaux CH_2 à 41.1 et 42.2 ppm confirmant la formation d'un octamère possédant deux types de groupes éthyle[327]. Le spectre RMN de ^{27}Al expose un large signal à 133 ppm en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature[328]. Finalement, le spectre infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) du précurseur de type poly(éthyliminoalane) présente, entre autre, deux bandes d'élongations de la liaison Al-H à 1867 et 1823 cm^{-1} également en accord avec l'étude de Cesari et *al.* (Figure IV-19)[328].

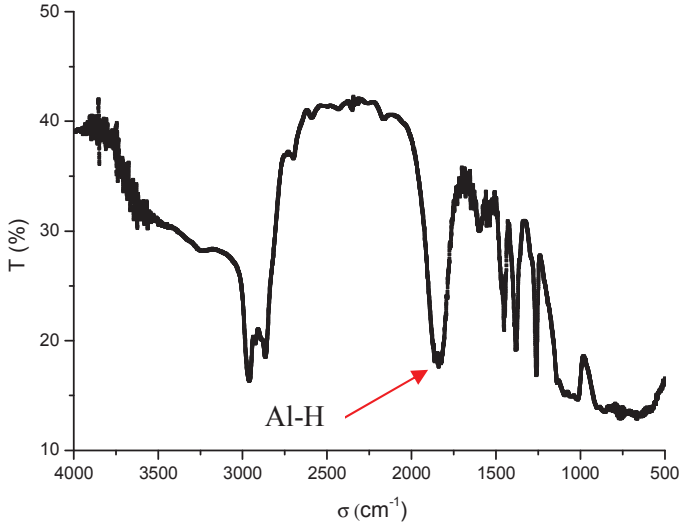


Figure IV-19. Spectre IRTF du **PEIA**.

*IV.5.1.1.2. Synthèse des polyaluminosilazanes – **PASn1 (n = 1-3)***

Les précurseurs de type polyaluminosilazane sont préparés par réaction entre le perhydopolysilazane (PHPS) et le PEIA avec différents ratios Si/Al (Si/Al = 1, 2, 3 abréviés respectivement **PAS31**, **PAS21** et **PAS11** par la suite) selon le travail de Mori et *al* [320].

Les liaisons N-H et Al-H, provenant respectivement du PHPS et du PEIA, étant réactives, celles-ci devraient subir des réactions de déhydrocouplage pour former de nouvelles liaisons Al-N[329]. Dans de précédents travaux, Sugahara et *al.* avaient déjà observé la formation de liaisons Si-N-Al par déhydrocouplage lors de la pyrolyse d'un mélange composé d'un silazane cyclique $[CH_3(H)SiNH]_m$ et d'un oligomère $(HAl^iPr)_n$ de type cage[79,80].

Lors de cette étape, les réactifs sont mélangés mécaniquement dans du toluène sous léger chauffage (30 °C) afin de favoriser la re-solubilisation du PEIA. Les quantités de matière mises en jeu sont consignées dans le Tableau IV-8 :

Tableau IV-8. Préparation des polyaluminosilazanes PASn1 (n = 1-3); PHPS à 27 wt% dans le xylène.

Echantillon	$m_{(PEIA)}$ (g)	$m_{(PHPS)}$ (g)	Si:Al
PAS31	0.111	0.780	3.0
PAS21	0.111	0.529	2.0
PAS11	0.138	0.327	1.0

Les polyaluminosilazanes **PASn1** (n = 1-3) ainsi préparés ont ensuite été caractérisés par RMN des noyaux ^1H, ^{13}C, ^{27}Al et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF).

Le spectre RMN ^{27}Al des précurseurs **PASn1** (n = 1-3) révèle un pic unique à 135 ppm caractéristique d'un environnement de type $H\underline{Al}N_3$ (Figure IV-17.a) [328]. L'absence de résonance autour de 100 ppm indique qu'aucun environnement de type $\underline{Al}N_4$ n'est présent pour ces précurseurs après le chauffage à reflux[79,80,330]. Cette observation est confirmée par une analyse en IRTF (Figure IV-20).

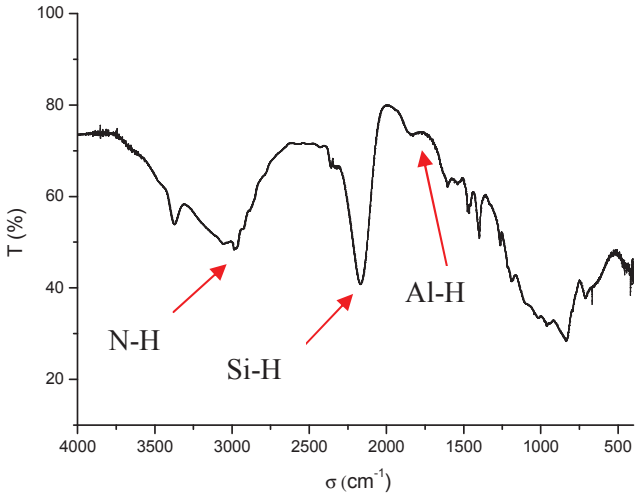


Figure IV-20. Spectre IRTF du précurseur **PAS11**.

Le spectre IRTF du précurseur **PAS11** laisse penser que la création de liaisons Si-N-Al est minime lors de la préparation du précurseur et sera effective à plus haute température. L'hypothèse d'un faible déhydrocouplage dans ces conditions est corroborée par différentes études antérieures. En effet, pour observer la formation de liaisons Si-N-Al, il semblerait qu'au moins un des précurseurs doive être de faible masse moléculaire; ce qui n'est ni le cas du PHPS, ni celui du PEIA[79,80,329].

IV.5.2. Rendements céramiques des précurseurs

La Figure IV-21 présente les courbes ATG des précurseurs **PAS11**, **PAS21**, **PAS31**, **PHPS** et **PEIA**.

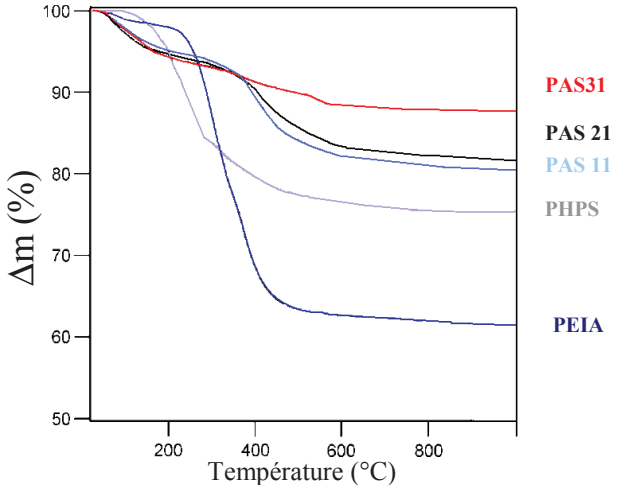


Figure IV-21. ATG sous hélium des précurseurs **PAS11**, **PAS21, PAS31, PHPS et PEIA** (5 °C.min^{-1}).

Les échantillons **PAS11**, **PAS21** et **PAS31** présentent respectivement des rendements céramiques de 80.3, 81.3 et 87.5 % à 1000 °C sous hélium. Ces rendements céramiques sont supérieurs à ceux du PHPS (75.3 %) et du PEIA (61.1 %). Cette observation suggère des réactions de réticulation lors de la pyrolyse impliquant les sites réactifs dans les polymères précéramiques comme les unités SiH, NH et AlH qui réagissent entre elles selon les équations **(2)** et **(3)**.

$$\equiv Si\text{-}H + =N\text{-}H \rightarrow \equiv Si\text{-}N= + H_2 \quad \textbf{(2)}$$

$$=Al\text{-}H + =N\text{-}H \rightarrow =Al\text{-}N= + H_2 \quad \textbf{(3)}$$

IV.5.3. Synthèse et caractérisation des produits mésoporeux ordonnés SiAlCN

De précédents travaux consacrés à la préparation de céramiques mésoporeuses ordonnées à base de silicium ont montré l'efficacité d'une infiltration unique d'un carbone CMK-3 lorsque le rendement céramique du polymère précéramique utilisé était suffisamment élevé. Les résultats des ATG précédentes ont montré que les polyaluminosilazanes présentaient des rendements céramiques compris entre 80.3 et 87.5 %, ce qui a permis de n'effectuer qu'une seule infiltration.

La synthèse des céramiques **SiAlCN-1n** (n = 1-3) est similaire à celle du matériau **SiBCN-1** présentée dans le chapitre II (*cf.* § II.3.2). Les polyaluminosilazanes **PASn1 (n = 1-3)** ont été dissous dans un minimum de toluène et additionnés sur le carbone mésoporeux CMK-3 préalablement séché sous vide à 150 °C. Un rapport massique polyaluminosilazanes : moule de 1.2 a été fixé expérimentalement. L'élimination finale du carbone mésoporeux a été réalisée par traitement des composites **SiAlCN-n1** (n = 1-3)/CMK-3 sous ammoniac pendant plusieurs heures.

Les céramiques mésoporeuses **SiAlCN-n1** (n = 1-3) obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission et infrarouge à transformée de Fourrier.

La DRX aux grands angles (non donnée) des céramiques **SiAlCN-n1** (n = 1-3) étant caractéristique de matériaux amorphes, ces matériaux ont été analysés par IRTF (Figure IV-22).

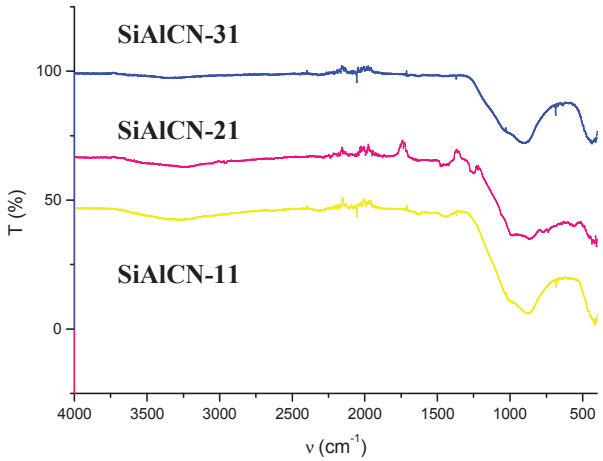


Figure IV-22. Spectres IR-TF des échantillons **SiAlCN-n1** (n = 1-3).

Les spectres enregistrés pour les trois matériaux sont très similaires. Comme attendu, les bandes d'élongation relatives aux liaisons Al-H (1867 et 1823 cm^{-1}), Si-H (2170 cm^{-1}) et N-H (3390 cm^{-1}) ont disparu lors de la pyrolyse des templates imprégnés PASn1/CMK-3 car ces liaisons ont été impliquées dans des réactions de déhydrocouplage[319,320]. La très large bande d'adsorption dans le domaine des faibles nombres d'ondes (< 1400 cm^{-1}), relative aux groupes Si-C, Si-N, Al-N et C-C, indique un mélange de liaisons.

La DRX-BA des produits **SiAlCN-n1** (n = 1-3) est donnée en Figure IV-23 tandis que le Tableau IV-9 consigne leurs propriétés texturales ainsi que celle du template de carbone.

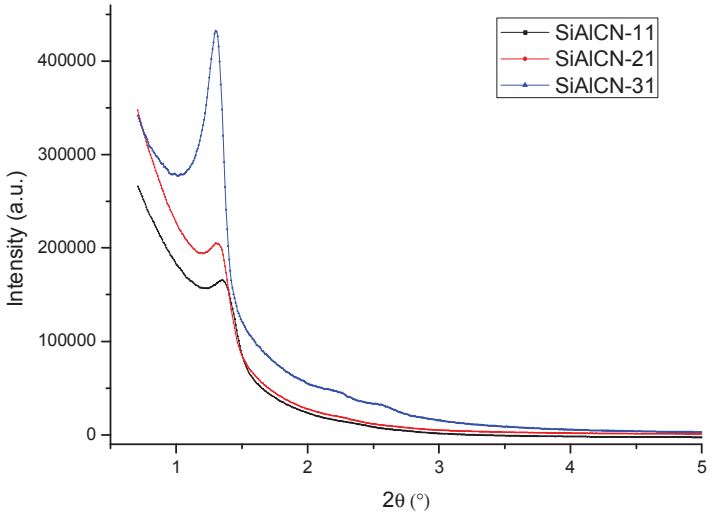


Figure IV-23. DRX-BA des céramiques mésoporeuses **SiAlCN-11**, **SiAlCN-21** et **SiAlCN-31**.

La DRX-BA du matériau **SiAlCN-31** présente trois pics de diffraction à 1.30°, 2.23° et 2.56° assignables aux réflexions (100), (110) et (200) d'un groupe de symétrie hexagonal 2-D *p6mm*. D'après ces valeurs, un paramètre de maille *a* de 6.8 nm est déduit. Ce dernier est inférieur à

celui du CMK-3 (8.5 nm) en raison d'un probable retrait volumique lié à la conversion polymère→céramique. Cependant, la cohésion du matériau est conservée sans doute en raison du rendement céramique élevé des polyaluminosilazanes confinés dans la structure poreuse du CMK-3.

Par ailleurs, il semble que l'utilisation des **PAS11** et **PAS21** pour l'imprégnation du carbone mésoporeux CMK-3 en substitution du **PAS31** engendre une diminution de l'ordre du matériau final comme l'attestent la diminution de l'intensité de (100) et la disparition des ordres supérieurs de réflexion. L'explication de ce phénomène est attribuée à un rendement céramique plus important pour **PAS31**.

Tableau IV-9. Propriétés texturales du carbone mésoporeux CMK-3 et des répliques **SiAlCN-n1** (**n= 1-3**).

	d_{100} (nm)	Paramètre de maille *a* (nm)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre pore (nm)	Epaisseur paroi (nm)	Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)
CMK-3	8.5	9.8	1355	3.5	-	1.00
SiAlCN-31	6.8	7.8	326	4.1	3.7	0.61
SiAlCN-21	6.7	7.7	214	5.9	1.8	0.65
SiAlCN-11	6.5	7.5	182	5.1	2.4	0.51

La Figure IV-24 donne les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que les distributions de taille de pore des matériaux **SiAlCN-n1** (n = 1-3) tandis que les paramètres BET sont reportés dans le Tableau IV-9.

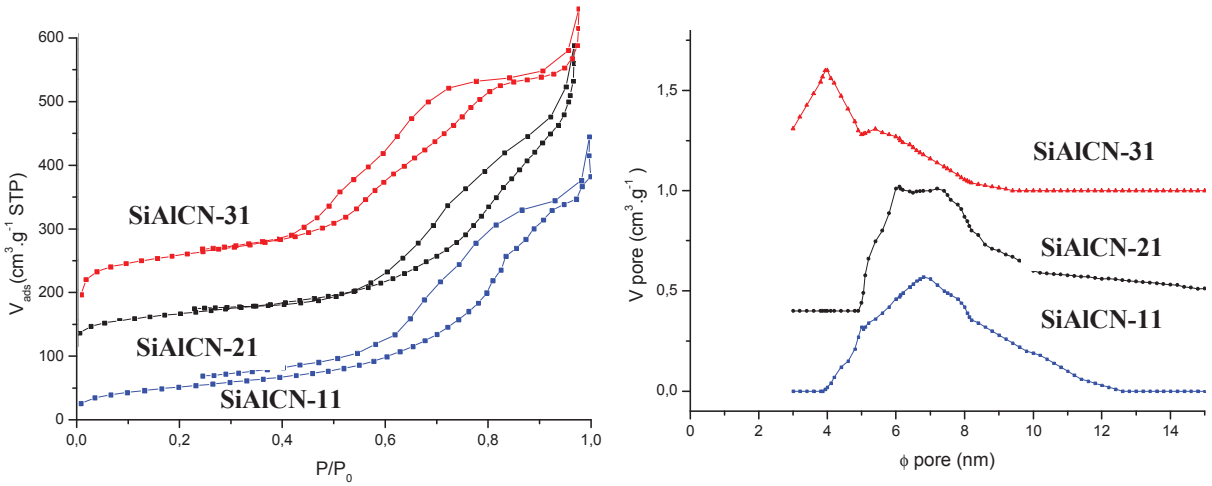


Figure IV-24. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distributions de taille de pore des matériaux **SiAlCN-n1** (n = 1-3); les courbes des produits **SiAlCN-n1** (n = 2-3) sont décalées respectivement de 100 et 150 $cm^3.g^{-1}$ par rapport à l'axe y.

Les isothermes des matériaux **SiAlCN-n1** (n = 1-3) sont de type IV avec une condensation capillaire distincte indiquant une structure mésoporeuse uniforme. Le matériau **SiAlCN-31** possède une surface spécifique d'environ 326 $m^2.g^{-1}$, valeur supérieure à celles de **SiAlCN-11** et **SiAlCN-21** (182 et 214 $m^2.g^{-1}$ respectivement). En accord avec la désorption d'azote déterminée selon la méthode Barett-Joyner-Halenda, la céramique **SiAlCN-31** possède une dimension de mésopores uniforme. La distribution de taille de pore est centrée sur 4.1 nm et un volume poreux de 0.61 $cm^3.g^{-1}$ peut être calculé. A titre de comparaison, des volumes poreux équivalents sont trouvés pour les matériaux **SiAlCN-11** et **SiAlCN-21**, mais, leur distribution de taille de pore est un plus large que celle de l'échantillon **SiAlCN-31**. Cette observation est en accord avec les données de DRX-BA et souligne l'importance d'une imprégnation optimale du template avec un précurseur à fort rendement céramique.
Conformément au paramètre de maille *a* (7.8 nm) et au diamètre des mésopores (4.1 nm), une épaisseur de paroi d'environ 3.7 nm est déterminée pour l'échantillon **SiAlCN-31**. Cette valeur coïncide bien avec la taille de pore moyenne du template CMK-3 (3.5 nm).

Les clichés de MET donnés en Figure IV-25 indiquent que l'échantillon **SiAlCN-31** possède un arrangement hexagonal de canaux cylindriques. La distance entre le centres de deux canaux adjacents est estimée à 7.5 nm, ce qui est en accord avec le paramètre de maille *a* (7.8 nm) calculé à partir des données de DRX-BA (Tableau IV-9). En conséquence, la structure mésoporeuse de la silice SBA-15 a été conservée lors de ce double procédé de nanomoulage.

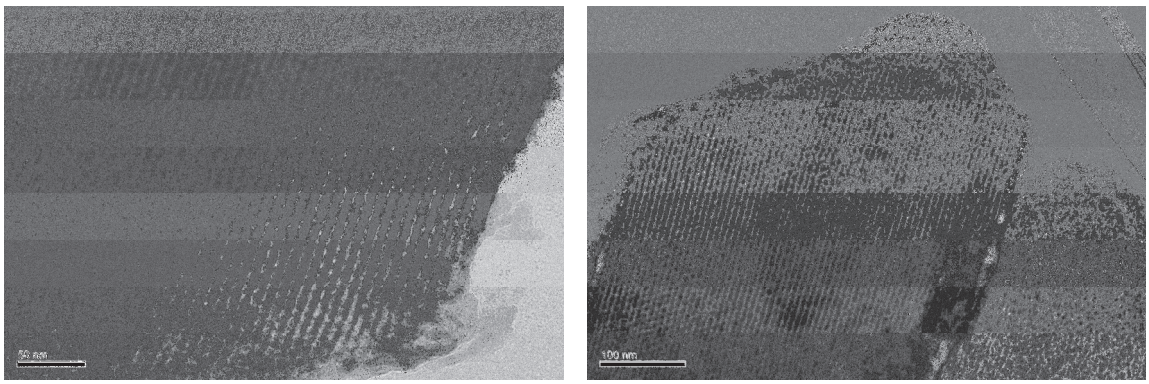


Figure IV-25. Clichés de MET du matériau mésoporeux **SiAlCN-31**.

La stabilité thermique des produits **SiAlCN-n1** (n = 1-3) a été étudiée par analyse thermogravimétrique à haute température (ATG-HT) jusqu'à 1700 °C sous atmosphère d'azote (Figure IV-26).

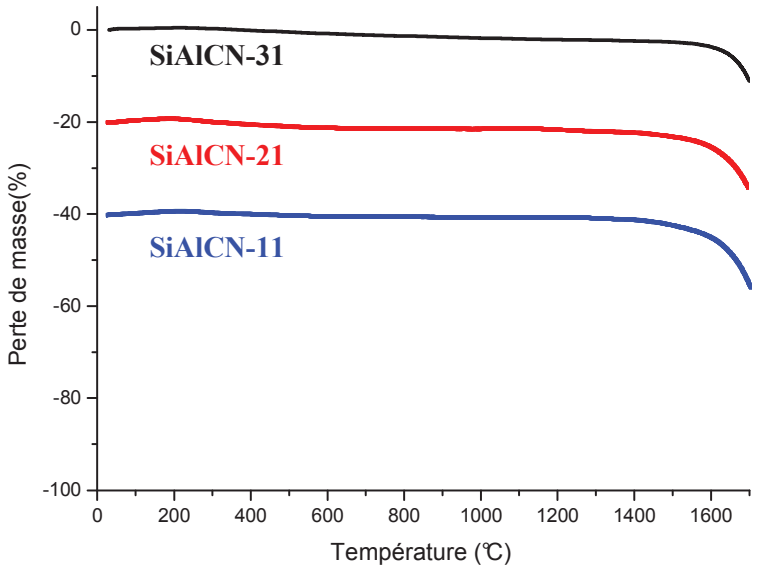


Figure IV-26. ATG-HT des produits **SiAlCN-n1** (n = 1-3) (25-1700 °C, N_2). Les courbes des produits **SiAlCN-n1** (n = 1-2) sont décalés respectivement de 40 et 20 % par rapport à l'axe y.

Les courbes ATG-HT des produits **SiAlCN-n1** (n = 1-3) témoignent de l'importante stabilité thermique de ces céramiques poreuses. En effet, seules de faibles pertes de masse (< 1.5 %) attribuées à l'élimination d'eau chimi/physisorbée sont relevées jusqu'à 1460 °C. Un traitement à des températures supérieures à 1460 °C conduit à une décomposition en deux étapes. Les trois échantillons semblent montrer le même comportement thermique, avec une première perte de masse (~ 2.5 %) continue et lente entre 1460 et 1580 °C, puis une seconde perte de masse rapide (8.7-11.5 %) enregistrée entre 1580 et 1700 °C. Il est intéressant de noter que la deuxième perte de masse augmente avec la diminution du rapport Si : Al.

L'aluminium étant l'homologue supérieur du bore dans le tableau périodique, un parallèle peut être réalisé entre la stabilité thermique de la céramique **SiBCN-1** et celle de la série **SiAlCN-n1** (n = 1-3), et notamment celle du produit **SiAlCN-31**. Une perte de masse finale sensiblement égale (~ 12 %) a été enregistrée pour ces deux matériaux à 1700 °C. Néanmoins, les deux matériaux montrent des stabilités thermiques différentes pour des températures supérieures à 1600 °C : la céramique **SiAlCN-31** est alors dégradée plus rapidement. Cette observation va dans le sens des premiers travaux menés par Berger et *al.* évoqués plus tôt[314].

IV.5.4. Application en catalyse hétérogène

La bonne stabilité thermique des céramiques **SiAlCN-n1** (n = 1-3) jusqu'à 1500 °C sous azote combinée à leur grande surface spécifique présente un intérêt considérable pour des applications en catalyse. Nous avons donc décidé d'étudier leur comportement lors de la génération d'hydrogène par hydrolyse de borohydrure de sodium (**Eq. (4)**), qui est une réaction particulièrement étudiée au laboratoire.

$$NaBH_4 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ H_2 + NaBO_2 \qquad \textbf{(4)}$$

$NaBH_4$ a récemment attiré l'attention des chercheurs[331], car il représente un des matériaux solides de stockage d'hydrogène les plus prometteurs en raison d'une densité gravimétrique d'hydrogène de 10,8 wt%[332]. Bien que l'hydrolyse de $NaBH_4$ soit spontanée, les catalyseurs permettent d'accélérer la génération de H_2 et d'obtenir de meilleurs rendements. Parmi les nombreux catalyseurs (homogène et/ou hétérogène) existants[333,334], les catalyseurs métalliques (comme Fe, Co, Ni, Cu, Ru) et plus particulièrement les métaux nobles (Rh, Pd, Ir et Pt) ont largement été étudiés. En particulier, le platine présente une excellente réactivité, mais il est également relativement coûteux. Dès lors, il paraît intéressant de le déposer sur un support possédant une importante surface spécifique afin d'en diminuer la quantité et d'en optimiser la réactivité. Cette partie s'intéressera donc à la synthèse de catalyseurs à base de platine supportés sur les céramiques poreuses **SiAlCN-n1** (n = 1-3) précédemment décrites.

IV.5.4.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs SiAlCN-n1/Pt (n = 1-3)

L'objectif principal de ce travail étant d'étudier l'effet géométrique des supports céramique c'est-à-dire la variation de leur réactivité en fonction de leur surface spécifique, les catalyseurs supportés présentent la même teneur en métal noble. La réactivité du platine pour cette réaction étant élevée, une teneur d'environ 1 wt% a été volontairement choisie, afin d'exacerber un éventuel effet de la surface spécifique, c'est-à-dire de limiter la cinétique d'évolution d'hydrogène pour une meilleure comparaison des effets géométriques éventuels.

Les nanoparticules de platine sont obtenues par réduction de l'acide hexachloroplatinique avec $NaBH_4$ en milieu aqueux selon le mécanisme réactionnel suivant (**Eq. (5)-(6)**):

$$H_2[PtCl_6] \rightarrow 2\ HCl + PtCl_4 \qquad \textbf{(5)}$$

$$PtCl_4 + 4\ H \rightarrow Pt^0 + 4\ HCl \qquad \textbf{(6)}$$

Une fois le platine réduit, les poudres sont calcinées sous air à 350 °C pendant 2 h afin de stabiliser les nanoparticules de platine produites à la surface des supports céramique.
Les catalyseurs supportés frais **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-3) ont été observés en MEB afin d'évaluer la qualité de la dispersion des nanoparticules de platine dans la structure poreuse des céramiques. La cartographie de l'élément platine dans le matériau **SiAlCN-31/Pt** est donnée en Figure IV-27.

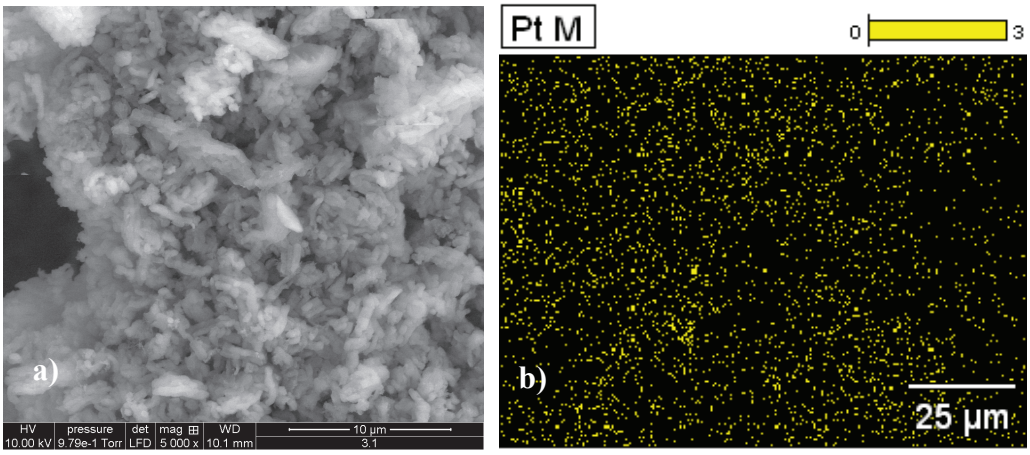


Figure IV-27. a) Cliché MEB et b) cartographie du platine pour les catalyseurs **SiAlCN-31/Pt**.

Le cliché MEB (Figure IV-27.a) du catalyseur **SiAlCN-31/Pt** possède une microstructure composée de bâtonnets agglomérés d'environ 1.0 x 1.5 µm identique à celle de la céramique mésoporeuse SiBCN-1 présentée dans le Chapitre II. La cartographie présentée en Figure IV-27.b montre une distribution homogène du platine sur l'ensemble de la structure poreuse de **SiAlCN-31/Pt**. La même observation a été réalisée pour les matériaux **SiAlCN-n1/Pt** (n = 2-3). Une analyse élémentaire réalisée par EDX sur les trois catalyseurs supportés a permis d'estimer la quantité de platine déposée à environ 0.71-0.95 wt% (Tableau IV-10). En accord avec le protocole opératoire, la quantité de phase active est donc similaire pour les trois échantillons.

Tableau IV-10. Teneur en platine des catalyseurs **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-3).

Catalyseur supporté	Pt (wt%)
SiAlCN-11/Pt	0.95 ± 0.15
SiAlCN-21/Pt	0.71 ± 0.08
SiAlCN-31/Pt	0.83 ± 0.17

Par ailleurs, la nature cristalline des surfaces a été analysée par diffraction des rayons X (Figure IV-28).

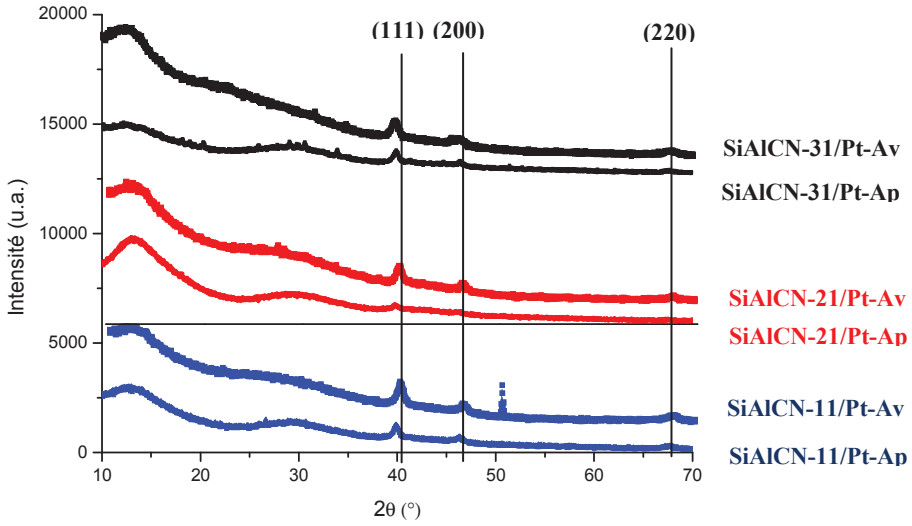


Figure IV-28. DRX des catalyseurs **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-3) avant (Av) et après hydrolyse (Ap).

Le platine métallique, Pt^0, diffracte pour les trois catalyseurs, avec des pics caractéristiques à 2θ = 40, 46 et 67°, attribués respectivement aux plans (111), (200), et (220). Les pics sont néanmoins peu intenses et larges, suggérant des particules de platine de taille nanométrique. La méthode de Debye-Scherrer permet ainsi de calculer une taille de nanocrystallites de 15 nm sur la base du plan (111) pour chaque échantillon.

Une analyse d'adsorption/désorption d'azote a été réalisée sur les catalyseurs supportés frais afin de déterminer la nature exacte de la porosité. Les isothermes ainsi que les distributions de taille de pore des matériaux **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-3) sont donnés en Figure IV-29 tandis que les paramètres BET sont reportés dans le Tableau IV-11.

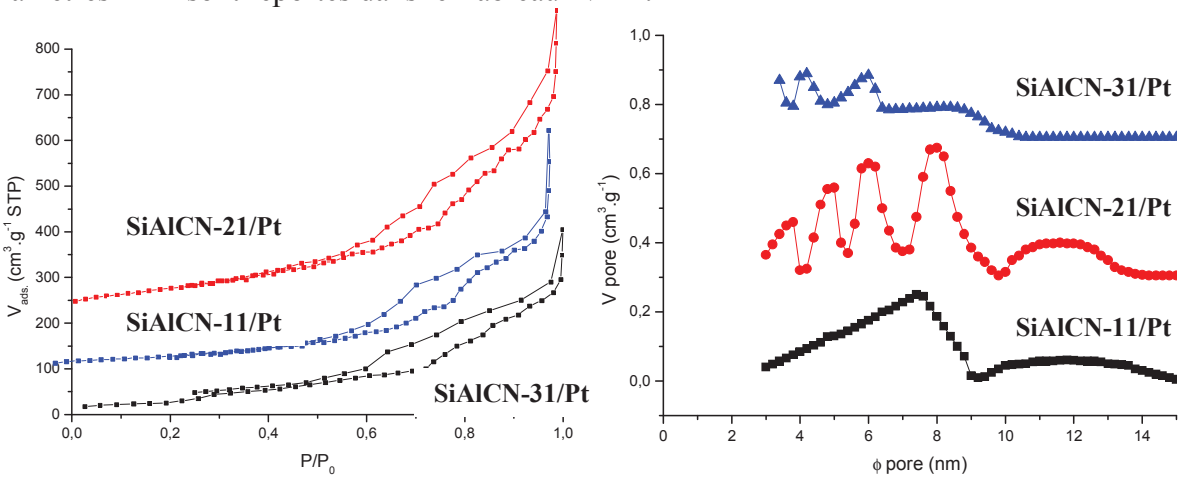


Figure IV-29. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distributions de taille de pore des matériaux **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-3); les courbes des produits **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-2) sont décalées respectivement de 100 et 250 $cm^3.g^{-1}$ par rapport à l'axe y.

Les isothermes des matériaux **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-3) présentent une boucle d'hystérésis peu marquée. De façon assez surprenante, le matériau **SiAlCN-31/Pt** possède la surface spécifique (89 $m^2.g^{-1}$) et le volume poreux (0.38 $cm^3.g^{-1}$) les plus faibles des trois catalyseurs frais tandis que sa distribution de taille de pore est restée similaire à celle du matériau **SiAlCN-31**. La surface spécifique des deux autres catalyseurs **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-2) a été diminuée d'un facteur deux lors de la préparation des nanoparticules de platine. Ces deux matériaux conservent néanmoins une distribution de taille de pore relativement étroite et un volume poreux intéressant (0.53 et 0.41 pour **SiAlCN-21/Pt** et **SiAlCN-11/Pt** respectivement). Ces observations laissent penser qu'une obstruction partielle des canaux poreux des supports céramiques par la phase active a eu lieu. Le matériau **SiAlCN-31** étant celui qui possédait la plus petite taille de pore moyenne (avant déposition du catalyseur), ce phénomène expliquerait qu'il ait été plus largement affecté. Une observation des catalyseurs frais **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-3) par microscopie électronique en transmission est actuellement réalisée afin de justifier cette hypothèse.

Tableau IV-11. Propriétés texturales des catalyseurs supportés **SiAlCN-n1/Pt** (n= 1-3).

	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre pore (nm)	Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)
SiAlCN-31/Pt	89	4.1	0.38
SiAlCN-21/Pt	180	6.0	0.53
SiAlCN-11/Pt	108	7.3	0.41

IV.5.4.2. Hydrolyse catalysée du borohydrure de sodium

Les tests d'hydrolyse ont été réalisés selon un protocole expérimental de routine validé pour le balayage de catalyseurs hétérogènes. Typiquement, du borohydrure de sodium $NaBH_4$ (120 mg) en solution aqueuse (1 mL) stabilisée à l'hydroxyde de sodium (2 wt%) est préparé pour être injecté sur les catalyseurs **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-3) pris un par un. Cette solution est injectée dans le réacteur où se trouve le catalyseur, la réaction se faisant à 80 °C. La description du dispositif expérimental d'hydrolyse est donnée en annexe et l'évolution de la génération de dihydrogène est suivie dès l'ajout d'eau dans le système.

La réactivité des trois catalyseurs supportés est portée sur la Figure IV-30.

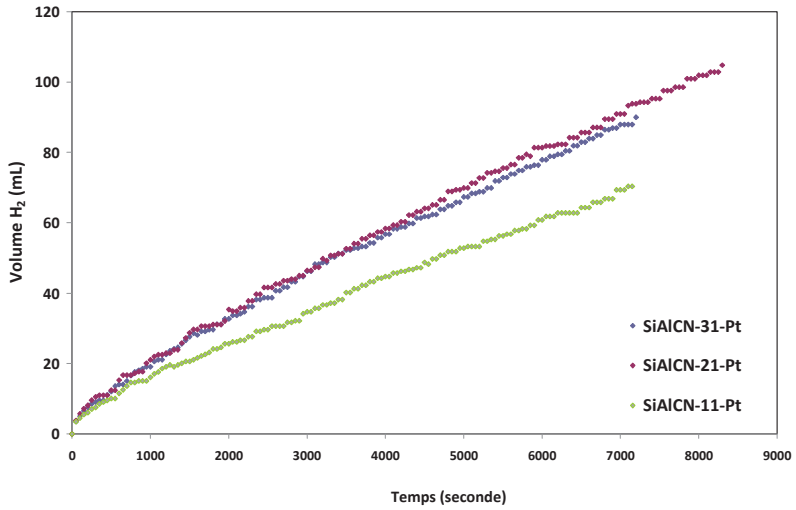


Figure IV-30. Volume d'hydrogène généré par hydrolyse de $NaBH_4$ en fonction du temps pour les catalyseurs supportés **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-3) à 80 °C.

Le profil des trois courbes d'hydrolyse montre tout d'abord que la génération d'hydrolyse démarre dès l'ajout de la solution aqueuse de borohydrure de sodium. Contrairement à ce qui est observé avec les catalyseurs oxydés, comme ceux à base de cobalt, il n'y a pas de période d'induction durant laquelle les formes oxydées se réduisent au contact de l'hydrure. Ceci est significatif de l'état métallique du platine. A noter ici que les réactions ont été volontairement arrêtées à 100 mL d'hydrogène générés pour les meilleurs catalyseurs car la réactivité des catalyseurs est comparée dans les premiers pourcentages de conversion.

Les catalyseurs possèdent une bonne réactivité et peuvent être classés dans l'ordre suivant **SiAlCN-21/Pt** ~ **SiAlCN-31/Pt** > **SiAlCN-11/Pt** en termes de taux de génération d'hydrogène, avec *r,* la vitesse de génération d'hydrogène à 23 % de conversion, respectivement égal à 0.83, 0.78 et 0.59 $mL.min^{-1}$.

La nature de ces résultats apporte deux enseignements : i) les taux observés lors de ces essais confirment l'intérêt de supporter la phase active de platine ; ii) en l'absence d'informations supplémentaires sur la dispersion des nanoparticules de platine à la surface des supports céramique, il est difficile de conclure avec certitude sur un éventuel effet géométrique.

Les catalyseurs ont été examinés en MEB après réaction et comparés aux catalyseurs frais (Figure IV-31).

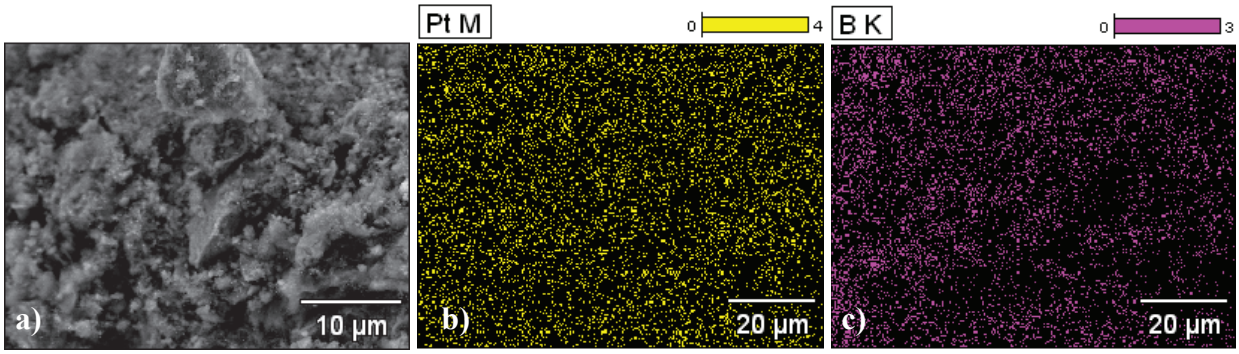


Figure IV-31. a) Cliché MEB et cartographie b) du bore et c) du platine pour **SiAlCN-11/Pt-Ap**.

Le cliché MEB (Figure IV-31.a) suggère un changement de morphologie de la surface du catalyseur. La microstructure en bâtonnets micrométriques agglomérés a été perdue et les interstices semblent avoir été comblés. Une analyse élémentaire révèle une importante teneur en bore (3,89-5,25 ± 0,84-1,84 wt%) pour les trois échantillons malgré plusieurs lavages à l'eau déionisée. Des borates ont en effet polymérisé à la surface du catalyseur et ont y formé un film, y compris au-delà des domaines où se situaient la phase active. Par ailleurs, l'analyse des trois catalyseurs par diffraction des rayons X confirme la conservation des trois pics de diffraction du Pt^0 attribués respectivement aux plans (111), (200), et (220) tandis que la taille des crystallites n'a pas évolué pendant l'hydrolyse.

Afin d'augmenter la durabilité des catalyseurs, notre groupe a démontré que la pellicule de borates cristallins, qui agit comme une couche de passivation pour de futures utilisations, pouvait être éliminée par un traitement acide à faible concentration[335].

L'hydrolyse catalysée du borohydrure de sodium par les matériaux **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-3) a révélé une bonne aptitude catalytique des céramiques mésoporeuses SiAlCN dopées par du platine. Cette réaction a été choisie car elle fait actuellement l'objet d'une thèse à l'Institut Européen des Membranes. En accord avec l'excellente stabilité de la phase Si/Al/C/N vis-à-vis de l'oxydation, son utilisation future est envisagée dans des conditions de température et de pression plus sévères.

IV.5.5. Partie expérimentale

IV.5.5.1. Synthèse de $(HAlNEt)_n$ – **PEIA**

8.003 g (63 mmol) de $EtNH_2.HCl$ sont ajoutés à 3.342 g (88 mmol) de $LiAlH_4$ dispersés dans 80 mL de toluène anhydre à température ambiante. La suspension est alors agitée à 50 °C jusqu'à disparition du dégagement gazeux (14 h), puis chauffée à reflux à 90 °C pendant 20 heures. Après élimination du chlorure de lithium LiCl par filtration, le toluène est éliminé par distillation à 40 °C et à pression réduite (10^{-2} bar). Le PEIA (1.502 g, 34 % rendement) est finalement récupéré sous forme d'une poudre blanche.

RMN ^{1}H (500 MHz, C_6D_6): 1.31 et 1.41 CH_3 (triplet), 3.1-3.4 CH_2 (quadruplets), 3.15 et 3.27 CH_2 (quadruplet), 4.56 Al-H

RMN ^{13}C (125.6 MHz, C_6D_6): 19.6 et 21.3 CH_3, 41.1 et 42.2 CH_2

RMN ^{27}Al (99 MHz, C_6D_6): 133 Al-H (large).

IRTF (KBr/cm^{-1}): νas et νs CH_2 2961, 2927, 2884 et 2867; ν Al-H 1867, 1823; CH_2 (scisaillement) 1456; CCN 1259, 1139; C-N (élongation) 1091, 1052, 1024; NH_2 (agitation hors du plan) 898

IV.5.5.2. Synthèse des poly(aluminosilazane)s – **PASn1 (n= 1-3)**

Les poly(aluminasilazane) ont été préparés à partir de PHPS et de poly(ethyliminoalane) de type cage [$(HAlNEt)_n$; PEIA, *n* vaut principalement 8] avec différents ratios Al/Si (Al/Si = 1, 2 et 3 abréviés par la suite **PAS11, PAS21** et **PAS31**, respectivement).

La préparation des trois précurseurs étant similaire, seule celle de **PAS11** sera donnée à titre d'exemple. Le PHPS (0.327 g, 7.3 mmol – 27 wt% dans xylène - Clariant Japan, N-N310, M_w = 974 g.mol^{-1}) est ajouté par canule au PEIA (0.138 g, 1.9 mmol) dissout dans du toluène. Après une heure d'agitation à 30 °C, le solvant est éliminé par distillation à 30 °C et à pression réduite (10^{-2} bar). Un solide blanc est récupéré.

IV.5.5.3. Synthèse des céramiques SiAlCN mésoporeuses - **SiAlCN-n1 (n = 1-3)**

Les échantillons **SiAlCN-n1** (n = 1-3) ont été obtenus par un procédé de nanomoulage à partir de carbone mésoporeux CMK-3 et des polymères **PASn1** (n= 1-3) respectivement. Le moule de carbone utilisé a été obtenu par nanomoulage à partir d'une silice SBA-15[242]. La stratégie utilisée étant identique, seule la préparation de SiAlCN-11 sera décrite.

Dans une synthèse type, **PAS11** (0.226 g) est dissout dans 1,5 mL de toluène sous agitation, puis additionné au CMK-3 (0.190 g) préalablement séché à 150 °C sous vide (10^{-2} bar) pendant 3

heures. Le mélange est alors agité à température ambiante pendant 48 h. Après absorption du polymère dans les pores du template, le solvant est éliminé par distillation à pression réduite (10^{-2} bar) pour générer une poudre noire. Après avoir été séché, le composite est transféré dans un tube en quartz sous atmosphère azotée. L'échantillon est alors pyrolysé à 1000 °C (1 °C.min^{-1}) pendant 2 h. Un débit constant de 30 mL.min^{-1} est utilisé pendant tout le traitement thermique. La conversion polymère-céramique réalisée, le moule de carbone est éliminé lors d'un traitement thermique final sous ammoniac (1000 °C, 5 h) afin de générer la céramique SiAlCN mésoporeuse.

IV.5.5.4. Synthèse des catalyseurs de platine supportés **SiAlCN-n1/Pt (n= 1-3)**

Le protocole opératoire pour la préparation des trois catalyseurs de platine supportés SiAlCN-n1/Pt (n= 1-3) est rigoureusement identique.

Dans une procédure classique, 1.56 mL d'une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique hexahydraté $H_2[PtCl_6].6H_20$ est ajouté à 50 mg de céramique SiAlCN-n1 (n= 1-3) préalablement broyée, tamisée et mouillée dans 3 mL d'eau pendant une heure. De l'eau déionisée est ajoutée pour amener le volume total à 5 mL et le mélange est agité pendant 18 h.

Le platine est ensuite réduit par ajout de $NaBH_4$ (0.2 mg, 2.6 10^{-3} mmols) et le mélange est agité pendant 2 h. La préparation est séchée dans une étuve à 80 °C pendant 24 h et la poudre récupérée est à nouveau broyée, tamisée puis traitée à 350 °C sous air pendant 2 h.

IV.5.5.5. Hydrolyse catalysée du borohydrure de sodium.

Dans une procédure typique, du borohydrure de sodium $NaBH_4$ (120 mg) en solution aqueuse (1 mL) stabilisée à l'hydroxyde de sodium (2 wt%). Le mélange est injecté sur les catalyseurs **SiAlCN-n1/Pt** (n = 1-3) pris un par un. Cette solution est injectée dans le réacteur où se trouve le catalyseur, la réaction se faisant à 80 °C. Le dégagement d'hydrogène est suivi en temps réel.

IV.6. Conclusion

Le présent chapitre a permis de vérifier la polyvalence du procédé de nanomoulage pour la synthèse de céramiques poreuses à base de silicium (Si/B/C/N et Si/Al/C/N) à partir de templates de carbones présentant des caractéristiques différentes.

La première partie s'est intéressée à la réplication de différents moules de carbone non ordonnés présentant chacun une particularité.

L'infiltration de monolithes à porosité hiérarchisée a été abordée dans un premier temps. Ces matériaux auto-supportés ont notamment de l'avenir comme support de catalyse. En dépit d'une surface spécifique et d'un volume poreux modérés, le template C_4F_5 permet d'obtenir une réplique de morphologie identique (agrégation polydispersée de sphères micrométriques) et possédant d'excellents paramètres texturaux. Ces résultats sont dans la lignée de ceux obtenus par notre groupe pour une imprégnation avec un précurseur de type polyborazylène[311].

Dans un deuxième temps, l'infiltration de carbones micro- (Micro-800) et micro-/mésoporeux (Méso-400) sous forme de poudre a révélé un possible problème d'accessibilité des plus petits pores pour le précurseur de type polyborosilazane utilisé. Dans les deux cas, la présence et l'influence (en termes de surface spécifique et volume poreux) des micropores ont sévèrement été réduites lors de la réplication des templates. Au final, seul Micro-800, qui possédait d'importantes caractéristiques texturales, permet de synthétiser une réplique à surface spécifique (189 $m^2.g^{-1}$) et volume poreux (0.21 $cm^3.g^{-1}$) intéressants. Par ailleurs, un déplacement de la distribution de taille de pore, des (ultra)micropores vers les mésopores est observé.

Une troisième partie a finalement été consacrée à l'utilisation de charbons actifs pour la synthèse de céramiques poreuses SiBCN par nanomoulage. Les résultats ont, à nouveau, mis en lumière une certaine difficulté à atteindre les plus petits pores des templates. Cette observation a été plus particulièrement soulignée pour Rep-RX3, où l'absence de mésoporosité conjuguée à une structure, probablement inadaptée, conduit à un matériau peu poreux. En revanche, l'imprégnation de Cap Super génère un matériau aux caractéristiques encourageantes (avec une surface spécifique d'environ 120 $m^2.g^{-1}$).

La fin du chapitre s'est focalisée sur la synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés de type Si/Al/C/N à partir d'un carbone mésoporeux CMK-3 et de polyaluminosilazane. La variation du ratio Si:Al du précurseur polymérique a mis en évidence l'importance d'un haut rendement céramique pour une imprégnation optimale du moule. Le produit SiAlCN, obtenu avec un

polyaluminosilazane de rapport Si:Al = 3, possède une surface spécifique d'environ 326 $m^2.g^{-1}$, une distribution de taille de pore centrée sur 4.1 nm et un volume poreux de 0.61 $cm^3.g^{-1}$. Finalement, les clichés de microscopie électronique en transmission confirment un arrangement hexagonal à grande échelle de canaux cylindriques. En raison de ses propriétés thermostructurales, ces produits ont été utilisés comme support de catalyse par dépôt de nanoparticules de platine à leur surface et leur influence a été testée dans une réaction d'hydrolyse du borohydrure de sodium.

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'effet de la porosité (ordre, nature) sur les propriétés catalytiques du matériau et sur le nanoconfinement de composés hydrures pour le stockage d'hydrogène combinant la physisorption et la chimisorption. Ces études sont en cours au travers de deux thèses de doctorat menées à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce manuscrit était de coupler la voie « polymères précéramiques » (dite PDCs) à différentes stratégies de mise en forme afin de développer des céramiques poreuses ordonnées à base de silicium. En particulier, la phase Si-B-C-N est connue pour son excellente stabilité thermique et sa bonne résistance à l'oxydation. Dans ce contexte, de nombreuses études ont décrit récemment l'élaboration de pièces denses et de fibres autour de cette composition. Dans ce manuscrit, nous nous sommes attachés à présenter les progrès réalisés dans l'élaboration de céramiques ordonnées poreuses autour de ce système.

Le premier chapitre a été dédié à une étude bibliographique des principales stratégies permettant d'élaborer des céramiques poreuses ordonnées de type non-oxyde à partir de polymères précéramiques. Nous avons tout d'abord montré que la fabrication de mousses micro-/macrocellulaire, et plus particulièrement celles issues de la réplication d'une mousse poreuse, était déjà largement développée au niveau industriel. Le nanomoulage, procédé consistant à répliquer à l'échelle nanométrique une préforme poreuse, est aujourd'hui une stratégie universelle pour l'obtention de matériaux poreux. En particulier, l'utilisation de moules mésoporeux ordonnés comme les silices de la famille SBA-n et les carbones de type CMK-n ont permis de générer différents matériaux méso-structurés autour des éléments Si, C, N, B et Al à partir de précurseurs précéramiques. Une autre stratégie consistant à utiliser les propriétés d'auto-assemblage de certains blocs copolymères organiques s'est également révélée intéressante. Des résultats probants ont été obtenus, notamment autour de la phase Si-C-N. Enfin, une dernière partie s'est appliquée à décrire l'intérêt du système Si-B-C-N ainsi que les travaux décrivant les différentes morphologies élaborées autour de cette phase.

Le deuxième chapitre s'est intéressé à l'élaboration de monolithes de type Si-B-C-N à porosité hiérarchisée. Dans un premier temps, une nouvelle synthèse a suggéré la substitution de l'ammoniac par un agent liant de type amidure de lithium pour l'élaboration du polyborosilazane de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2). Ce polymère précéramique a ensuite été utilisé pour imprégner un carbone mésoporeux ordonné de type CMK-3 tandis que sa conversion polymère→céramique a alors été suivie en parallèle par spectroscopie infrarouge, RMN à l'état solide et un couplage ATG/Chromatographie gazeuse-spectroscopie de masse afin d'identifier les différents mécanismes impliqués lors de la pyrolyse du composite CMK-3/$[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2). Une céramique Si-B-C-N possédant une grande surface spécifique (544 $m^2.g^{-1}$), un important

volume poreux (0.78 $cm^3.g^{-1}$) et une distribution étroite de taille de pores autour de 4.6 nm a finalement été obtenue. La stabilité thermique de cette poudre mésoporeuse jusqu'à une température d'environ 1400 °C a permis d'envisager son utilisation pour l'élaboration de monolithes à porosité hiérarchisée par frittage flash. En accord avec leurs surfaces spécifiques (123-171 $m².g^{-1}$), distributions de taille de pores (5-7 nm) et volumes macroporeux (0.37-0.70 $cm^3.g^{-1}$), les pièces produites possèdent plusieurs magnitudes de tailles de pores.

Le troisième chapitre a envisagé l'utilisation d'un bloc copolymère de type SBS composé de segments polystyrène et polybutadiène pour la synthèse de carbure de silicium structuré à partir de l'allylhydropolysilane (AHPCS), un polycarbosilane commercial. Les conditions opératoires (temps d'évaporation, nature du substrat et effet d'un traitement thermique post-évaporation) ont été définies dans un premier temps pour des films de SBS. Cette partie a ensuite proposé l'incorporation sélective de l'AHPCS dans les domaines de polystyrène. L'évolution de la morphologie des structures en fonction du ratio AHPCS/SBS a été suivie par diffusion des rayons X aux bas angles et microscopie à force atomique. La conversion de l'AHPCS en SiC avait auparavant été étudiée par spectroscopie infrarouge et couplage ATG/CG-SM afin de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la pyrolyse du polymère précéramique et de déterminer le traitement thermique le plus adapté aux films hybrides. Finalement, la pyrolyse des films hybrides conduit à la perte de la morphologie cylindrique quel que soit le traitement thermique appliqué. Une seconde étape de réticulation à plus haute température (180-250 °C) visant à augmenter la rigidification du domaine AHPCS/PS est envisagée pour la suite. Cette étude doit servir de support pour développer dans un futur proche des céramiques plus complexes, notamment Si-B-C-N, et dans des formes complexes (nanofibres).

Pour conclure, le quatrième chapitre a prouvé la polyvalence du procédé de nanomoulage au travers de quatre exemples. Une première partie a proposé trois études autour de la réplication de matériaux carbonés poreux présentant chacun une particularité en terme de surface spécifique, nature de la porosité et volume poreux.
L'infiltration de monolithes à porosité tri-modale (C_4F_5 et $C_{25}HF$) par le polyborosilazane de formule chimique $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) décrit dans le chapitre II (Polymère **B**) a été envisagée dans un premier temps. L'élimination contrôlée du moule de carbone *via* un traitement à 1000 °C sous ammoniac puis une calcination à l'air à 600 °C

permet de conserver une pièce monolithique dont la microstructure se présente sous la forme d'une agrégation polydispersée de sphères micrométriques (5-50 µm). Par ailleurs, les répliques présentent des valeurs de surfaces spécifiques allant jusqu'à 239 $m^2.g^{-1}$ et d'intéressants volumes poreux (0.27 $cm^3.g^{-1}$ pour Rep- C_4F_5).

Une étude a proposé dans un deuxième temps la réplication d'un carbone obtenu par voie directe et d'un carbone présentant une micro- et mésoporosité dérivée d'une zéolithe de type faujasite. L'élimination des moules a été réalisée par calcination des composites sous air à 600 °C et génère des céramiques SiBCN de surface spécifique (189 $m^2.g^{-1}$) et volume poreux (0.21 $cm^3.g^{-1}$) moyens en accord avec les caractéristiques texturales des carbones initiaux. La chute du volume microporeux est à corréler avec le déplacement de la distribution de taille de pore, des (ultra)micropores vers les mésopores, et pose la question de l'accessibilité des plus petits pores pour le polyborosilazane utilisé.

La troisième partie de ce travail a été consacrée au développement du nanomoulage à partir de charbons actifs. Les propriétés texturales des répliques obtenues ont mis en lumière la difficulté pour le polymère précéramique d'imprégner les plus petits pores des moules de carbone. En effet, les meilleurs résultats ont été obtenus avec un charbon actif présentant une importante proportion de mésopores. La réplique de Cap Super possède ainsi une surface spécifique de 120 $m^2.g^{-1}$ et un volume poreux d'environ 0.19 $cm^3.g^{-1}$.

La fin du chapitre a décrit l'élaboration de céramiques mésoporeuses ordonnées de carbonitrure d'aluminium et de silicium (Si/Al/C/N) à partir d'un carbone de type CMK-3 et de polyaluminosilazanes. Ces polymères précéramiques, obtenus par réaction entre le PHPS et un polyéthyliminoalane de type cage, possèdent d'importants rendements céramiques (> 80 %). A ce titre, une imprégnation unique du moule de carbone par un polyaluminosilazane possédant un rapport Si : Al = 3, suivie d'une pyrolyse sous azote et d'un traitement adéquat sous ammoniac, a généré une céramique Si/Al/C/N ordonnée possédant une grande surface spécifique (326 $m^2.g^{-1}$), un large volume poreux (0.61 $cm^3.g^{-1}$) et une distribution de taille de pore centrée sur 4.1 nm. L'exceptionnelle stabilité thermique de cette classe de céramiques jusqu'à 1500 °C (sous atmosphère inerte) a été valorisée en catalyse. En effet, des métaux nobles ont été déposés dans la structure poreuse ordonnée des carbonitrures d'aluminium et de silicium afin d'étudier leur comportement lors de la génération d'hydrogène par hydrolyse du borohydrure de sodium.

L'objectif de ce travail était de coupler la voie polymère précéramique (PDCs) à différentes stratégies de mise en forme afin de développer des céramiques poreuses ordonnées à base de silicium et de carbone (Si/B/C/N, Si/Al/C/N et Si/C). La stratégie du nanomoulage, aujourd'hui très largement développée, a permis d'obtenir des répliques céramique Si/B/C/N et Si/Al/C/N mésoporeuses très ordonnées à partir d'un moule de carbone de type CMK-3. L'obtention de tels résultats a été possible grâce à une étude minutieuse de la conversion des polymères précéramiques utilisés dans ces synthèses en leurs céramiques correspondantes. Ce processus est une séquence complexe de changements structuraux et chimiques basée sur des réarrangements moléculaires et sur l'évolution d'espèces gazeuses. Ainsi, le nanoconfinement de polymères précéramiques dans une structure poreuse ou une matrice de type bloc copolymère ajoute un degré de complexité supplémentaire à la compréhension de leur conversion en matériaux céramiques.

L'utilisation des propriétés d'auto-assemblage d'un bloc copolymère de type SBS a permis d'obtenir des films hybrides SBS/AHPCS présentant un arrangement hexagonal de cylindres. Pour une raison encore indéterminée, la pyrolyse de ces films entraîne la perte de cette morphologie. Les prochains efforts devraient logiquement être concentrés sur cette étape clé de l'élaboration de céramiques poreuses ordonnées. Par ailleurs, ce travail devrait pouvoir poser les bases nécessaires à l'élaboration d'autres systèmes céramiques ordonnés

Bibliographie

(1) Kleitz, F.; Blanchard, J.; Zibrowius, B.; Schuth, F.; Agren, P.; Linden, M. *Langmuir* **2002**, *18*, 4963-4971.

(2) Ferey, G. *Lettre de l'Académie des Sciences n°23*, **2008**.

(3) Davis, M. E.; Maxwell, I. E. *Current Opinions in Solid State and Materials Science* **1996**, *1*, 35.

(4) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.

(5) Milton, R. M. *Brevet US2882244* **1959**.

(6) Breck, D. W. *Brevet US 3130007* **1964**.

(7) Jansen, J.; Stöcker, M.; Karge, H.; Weitkamp, J. *Advanced Zeolite Science and Applications*; Elsevier: Amsterdam, **1994**; Vol. 85.

(8) Corma, A. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 559-614.

(9) Corma, A. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 2373-2419.

(10) Holderich, W.; Hesse, M.; Naumann, F. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1988**, *27*, 226-246.

(11) Auer, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T. *Applied Catalysis a-General* **1998**, *173*, 259-271.

(12) Chaplais, G.; Schlichte, K.; Stark, O.; Fischer, R. A.; Kaskel, S. *Chemical Communications* **2003**, 730-731.

(13) Menon, V. C.; Komarneni, S. *Journal of Porous Materials* **1998**, *5*, 43-58.

(14) Dillon, A. C.; Heben, M. J. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2001**, *72*, 133-142.

(15) Mulder, C.; Van Lierop, G. *in: Aerogels, J. FRICKE (Ed.), Springer-Verlag, New York*, **1986**, p. 68.

(16) Smiseks, M.; Cernya, S. *Active Carbon-Manufacture, Properties and Applications, Elsevier, New York*, **1970**.

(17) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834.

(18) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710-712.

(19) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froba, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 3216-3251.

(20) Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Goltner, C. G. *Nature* **1995**, *378*, 366-368.

(21) Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Science* **1993**, *261*, 1299-1303.

(22) Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548.

(23) Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6024-6036.

(24) Kim, T. W.; Kleitz, F.; Paul, B.; Ryoo, R. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 7601-7610.

(25) Kleitz, F.; Choi, S. H.; Ryoo, R. *Chemical Communication* **2003**, 2136.

(26) Galarneau, A.; Cambon, N.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 73.

(27) Wang, M. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* **2006**, *2, 80-84, 2006*.

(28) Costacurta, S.; Biasetto, L.; Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Colombo, P. *Journal of the American Ceramic Society* **2007**, *90*, 2172-2177.

(29) Zampieri, A.; Colombo, P.; Mabande, G. T. P.; Selvam, T.; Schwieger, W.; Scheffler, F. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 819.

(30) Schmidt, H.; Koch, D.; Grathwohl, G.; Colombo, P. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2252-2255.

(31) Choi, H.-J.; Lee, J.-G.; Kim, Y.-W. *Journal of Materials Science* **1997**, *32*, 1937-1942.

(32) Yang, J.-F.; Ohji, T.; Niihara, K. *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, *83*, 2094-2096.

(33) Hirosaki, N.; Okada, A.; Matoba, K. *Journal of the American Ceramic Society* **1988**, *71*, C-144-C-147.

(34) Watari, K.; Hwang, H. J.; Toriyama, M.; Kanzaki, S. *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, *79*, 1979-1981.

(35) VanDamme, N. S.; Richard, S. M.; Winzer, S. R. *Journal of the American Ceramic Society* **1989**, *72*, 1409-1414.

(36) Hong, Z. L.; Yoshida, H.; Ikuhara, Y.; Sakuma, T.; Nishimura, T.; Mitomo, M. *Journal of the European Ceramic Society* **2002**, *22*, 527-534.

(37) Ainger, F. W.; Herbert, J. M. *The preparation of phosphorous-nitrogen compounds as non-porous solids, in Special Ceramics* New York, **1960**, 168-182.

(38) Chantrell, P.; Popper, P. *Inorganic Polymers and Ceramics in Special Ceramics, p 87-103*, **1965**.

(39) Verbeek, W. *Ger. Pat. No 2218960*, **1973**.

(40) Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M. *Chemistry Letters* **1975**, 931-934.

(41) Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Okamura, K.; Matsuzawa, T. *Nature* **1978**, *273*, 525-527.

(42) Riedel, R.; Mera, G.; Hauser, R.; Klonczynski, A. *Journal of the Ceramic Society of Japan.* **2006**, *114*, 425-444.

(43) Kroke, E.; Li, Y. L.; Konetschny, C.; Lecomte, E.; Fasel, C.; Riedel, R. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2000**, *26*, 97-199.

(44) Okamura, K. *Advanced Composite Materials* **1999**, *8*, 107-115.

(45) Blum, Y. D.; Schwartz, K. B.; Laine, R. M. *Journal of Materials Science* **1989**, *24*, 1707-1718.

(46) Lipowitz, J. *American Ceramic Society Bulletin* **1991**, *70*, 1888-1894.

(47) Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805-1837.

(48) Ravi Kumar, N. V.; Mager, R.; Cai, Y.; Zimmermann, A.; Aldinger, F. *Scripta Materialia* **2004**, *51*, 65-69.

(49) Ravi Kumar, N. V.; Prinz, S.; Cai, Y.; Zimmermann, A.; Aldinger, F.; Berger, F.; Müller, K. *Acta Materialia* **2005**, *53*, 4567-4578.

(50) Baufeld, B.; Gu, H.; Bill, J.; Wakai, F.; Aldinger, F. *Journal of the European Ceramic Society* **1999**, *19*, 2797-2814.

(51) Zimmermann, A.; Bauer, A.; Christ, M.; Cai, Y.; Aldinger, F. *Acta Materialia* **2002**, *50*, 1187-1196.

(52) Riedel, R.; Seher, M.; Mayer, J.; Szabó, D. V. *Journal of the European Ceramic Society* **1995**, *15*, 703-715.

(53) Salles, V.; Bernard, S.; Brioude, A.; Cornu, D.; Miele, P. *Nanoscale* **2010**, *2*, 215.

(54) Xu, Y.; Zangvil, A.; Lipowitz, J.; Rabe, J. A.; Zank, G. A. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, *76*, 3034-3040.

(55) Toury, B.; Miele, P.; Cornu, D.; Vincent, H.; Bouix, J. *Advanced Functional Materials* **2002**, *12*, 228-234.

(56) Hurwitz, F. I.; Farmer, S. C.; Terepka, F. M.; Leonhardt, T. A. *Journal of Materials Science* **1991**, *26*, 1247-1252.

(57) Duperrier, S.; Calin, A.; Bernard, S.; Balan, C.; Miele, P. *Soft Materials* **2006**, *4*, 123-142.

(58) Miele, P.; Bernard, S.; Cornu, D.; Toury, B. *Soft Materials* **2006**, *4*, 249-286.

(59) Cheng, Q. M.; Interrante, L. V.; Lienhard, M.; Shen, Q. H.; Wu, Z. Z. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 233-241.

(60) Herzog, A.; Thunemann, M.; Vogt, U.; Beffort, O. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 187-192.

(61) Pham, T. A.; Kim, D. P.; Lim, T. W.; Park, S. H.; Yang, D. Y.; Lee, K. S. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 1235-1241.

(62) Liew, L. A.; Zhang, W. G.; Bright, V. M.; An, L. N.; Dunn, M. L.; Raj, R. *Sensors and Actuators a-Physical* **2001**, *89*, 64-70.

(63) Jones, R.; Szweda, A.; Petrak, D. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* **1999**, *30*, 569-575.

(64) Guron, M. M.; Wei, X. L.; Welna, D.; Krogman, N.; Kim, M. J.; Allcock, H.; Sneddon, L. G. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1708-1715.

(65) Majoulet, O.; Alauzun, J. G.; Gottardo, L.; Gervais, C.; Schuster, M. E.; Bernard, S.; Miele, P. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *140*, 40-50.

(66) Yan, J.; Wang, A.; Kim, D.-P. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *100*, 128-133.

(67) Colombo, P.; Bernardo, E. *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 2353-2359.

(68) Dibandjo, P.; Bois, L.; Chassagneux, F.; Cornu, D.; Letoffe, J. M.; Toury, B.; Babonneau, F.; Miele, P. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 571.

(69) Shi, Y. F.; Meng, Y.; Chen, D. H.; Cheng, S. J.; Chen, P.; Yang, T. F.; Wan, Y.; Zhao, D. Y. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 561-567.

(70) Shi, Y.; Wan, Y.; Zhai, Y.; Liu, R.; Meng, Y.; Tu, B.; Zhao, D. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1761-1771.

(71) Yan, X.-B.; Gottardo, L.; Bernard, S.; Dibandjo, P.; Brioude, A.; Moutaabbid, H.; Miele, P. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6325-6334.

(72) Russel, C.; Zahneisen, R. *Journal of the Electrochemical Society* **1992**, *139*, 2424-2428.

(73) Koyama, S.; Takeda, H.; Saito, Y.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, *6*, 1055-1058.

(74) Seyferth, D.; Mignani, G. *Journal of Materials Science Letters* **1988**, *7*, 487-488.

(75) Pouskouleli, G. *Ceramics International* **1989**, *15*, 213-229.

(76) Zhang, Z. F.; Babonneau, F.; Laine, R. M.; Mu, Y.; Harrod, J. F.; Rahn, J. A. *Journal of the American Ceramic Society* **1991**, *74*, 670-673.

(77) Hering, N.; Schreiber, K.; Riedel, R.; Lichtenberger, O.; Woltersdorf, J. *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 879-886.

(78) Seyferth, D.; Wiseman, G. H.; Prud'homme, C. *Journal of the American Ceramic Society* **1983**, *66*, 13.

(79) Koyama, S.; Nakashima, H.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. *Chemistry Letters* **1998**, *27*, 191-192.

(80) Nakashima, H.; Koyama, S.; Kuroda, K.; Sugahara, Y. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 59-64.

(81) Riedel, R.; Kienzle, A.; Dressler, W.; Ruwisch, L.; Bill, J.; Aldinger, F. *Nature* **1996**, *382*, 796-798.

(82) Weinmann, M.; Schuhmacher, J.; Kummer, H.; Prinz, S.; Peng, J. Q.; Seifert, H. J.; Christ, M.; Muller, K.; Bill, J.; Aldinger, F. *Chemical Materials* **2000**, *12*, 623.

(83) Schiavon, M. A.; Sorarù, G. D.; Yoshida, I. V. P. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *348*, 156-161.

(84) Colombo, P.; Riedel, R.; Soraru, G. D.; Kleebe, H. J. *Polymer Derived Ceramics: Theory and Applications*; DEStech Publications **2010**.

(85) Orenstein, R. M.; Green, D. J. *Journal of the American Ceramic Society* **1992**, *75*, 1899-1905.

(86) She, J. H.; Ohji, T.; Deng, Z. Y. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 2125-2127.

(87) Lopes, R. A.; Segadaes, A. M. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **1996**, *209*, 149-155.

(88) Williams, E.; Evans, J. R. G. *Journal of Materials Science* **1996**, *31*, 559-563.

(89) Green, D. J.; Colombo, R. *MRS Bulletin* **2003**, *28*, 296-300.

(90) Durst, F.; Weclas, M. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D-Journal of Automobile Engineering* **2001**, *215*, 63-81.

(91) Carty, W. M.; Lednor, P. W. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1996**, *1*, 88-95.

(92) Ambrogio, M.; Saracco, G.; Specchia, V. *Chemical Engineering Science* **2001**, *56*, 1613-1621.

(93) Engin, N. O.; Tas, A. C. *Journal of the European Ceramic Society* **1999**, *19*, 2569-2572.

(94) Scheffler, M.; Colombo, P. *Cellular ceramics. Structure, manufacturing, properties and applications*; Weinheim: Wiley -VCH, **2005**.

(95) Studart, A. R.; Gonzenbach, U. T.; Tervoort, E.; Gauckler, L. J. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 1771-1789.

(96) Vogt, U. F.; Györfy, L.; Herzog, A.; Graule, T.; Plesch, G. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, *68*, 1234-1238.

(97) Nangrejo, M. R.; Bao, X.; Edirisinghe, M. J. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 1777-1785.

(98) Nangrejo, M. R.; Bao, X.; Edirisinghe, M. J. *Journal of Materials Science Letters* **2000**, *19*, 787-789.

(99) Bao, X.; Nangrejo, M. R.; Edirisinghe, M. J. *Journal of Materials Science* **2000**, *35*, 4365-4372.

(100) Colombo, P. *Advanced Engineering Materials* **1999**, *1*, 203-205.

(101) Colombo, P.; Griffoni, M.; Modesti, M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, *13*, 195-199.

(102) Colombo, P.; Hellmann, J. R. *Materials Research Innovations* **2002**, *6*, 260-272.

(103) Colombo, P.; Modesti, M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1999**, *14*, 103-111.

(104) Colombo, P.; Modesti, M. *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 573-578.

(105) Takahashi, T.; Münstedt, H.; Modesti, M.; Colombo, P. *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21*, 2821-2828.

(106) Colombo, P.; Hellmann, J. R.; Shelleman, D. L. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2245-2251.

(107) Vakifahmetoglu, C.; Menapace, I.; Hirsch, A.; Biasetto, L.; Hauser, R.; Riedel, R.; Colombo, P. *Ceramics International* **2009**, *35*, 3281-3290.

(108) Takahashi, T.; Colombo, P. *Journal of Porous Materials* **2003**, *10*, 113-121.

(109) Kim, Y. W.; Kim, S. H.; Xu, X.; Choi, C. H.; Park, C. B.; Kim, H. D. *Journal of Materials Science Letters* **2002**, *21*, 1667-1669.

(110) Kim, Y. W.; Kim, S. H.; Wang, C. M.; Park, C. B. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86*, 2231-2233.

(111) Kim, Y. W.; Park, C. B. *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 2371-2377.

(112) Wang, C. M.; Wang, J.; Park, C. B.; Kim, Y. W. *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 2854-2861.

(113) Zeschky, J.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J.; Lo, S. H. J.; Kummer, B.; Scheffler, M.; Greil, P. *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 2361-2370.

(114) Zeschky, J.; Hofner, T.; Arnold, C.; Weissmann, R.; Bahloul-Hourlier, D.; Scheffler, M.; Greil, P. *Acta Materialia* **2005**, *53*, 927-937.

(115) Colombo, P.; Bernardo, E.; Biasetto, L. *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *87*, 152-154.

(116) Kim, Y. W.; Wang, C. M.; Park, C. B. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2007**, *115*, 419-424.

(117) Shibuya, M.; Takahashi, T.; Koyama, K. *Composites Science and Technology* **2007**, *67*, 119-124.

(118) Christian; Mitchell, M.; Kim, D. P.; Kenis, P. J. A. *Journal of Catalysis* **2006**, *241*, 235-242.

(119) Kim, S. H.; Kim, Y. W.; Park, C. B. *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 3513-3515.

(120) Kim, Y. W.; Kim, S. H.; Park, C. B. *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 5647-5652.

(121) Sepulveda, P. *American Ceramic Society Bulletin* **1997**, *76*, 61-65.

(122) Yang, H. F.; Zhao, D. Y. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 1217-1231.

(123) Wan, Y.; Yang, H. F.; Zhao, D. Y. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39*, 423-432.

(124) Lu, A. H.; Schuth, F. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 1793-1805.

(125) Goltner, C. G.; Weissenberger, M. C. *Acta Polymerica* **1998**, *49*, 704-709.

(126) Lu, A. H.; Zhao, D.; Wan, Y. *Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials* Cambridge, **2010**.

(127) Kyotani, T.; Nagai, T.; Inoue, S.; Tomita, A. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 609-615.

(128) Kyotani, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, *79*, 1322-1337.

(129) Han, S. J.; Hyeon, T. *Chemical Communications* **1999**, 1955-1956.

(130) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 7743.

(131) Schüth, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 3604-3622.

(132) Schwickardi, M.; Johann, T.; Schmidt, W.; Schuth, F. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 3913-3919.

(133) Bastos, S. S. T.; Orfao, J. J. M.; Freitas, M. M. A.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L. *Applied Catalysis B-Environmental* **2009**, *93*, 30-37.

(134) Liang, C.; Ma, Z.; Ding, L.; Qiu, J. *Catalysis Letters* **2009**, *130*, 169-176.

(135) Crocker, M.; Graham, U.; Gonzalez, R.; Jacobs, G.; Morris, E.; Rubel, A.; Andrews, R. *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 3454-3464.

(136) Han, W. Q.; Brutchey, R.; Tilley, T. D.; Zettl, A. *Nano Letters* **2004**, *4*, 173-176.

(137) Krawiec, P.; Geiger, D.; Kaskel, S. *Chemical Communications* **2006**, 2469-2470.

(138) Yan, J.; Wang, A. J.; Kim, D. P. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 5429-5433.

(139) Krawiec, P.; Schrage, C.; Kockrick, E.; Kaskel, S. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 5421-5433.

(140) Shi, Y.; Wan, Y.; Tu, B.; Zhao, D. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *112*, 112-116.

(141) Dibandjo, P.; Chassagneux, F.; Bois, L.; Sigala, C.; Miele, P. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *92*, 286-291.

(142) Dibandjo, P.; Chassagneux, F.; Bois, L.; Sigala, C.; Miele, P. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 1917-1923.

(143) Vinu, A.; Ariga, K.; Mori, T.; Nakanishi, T.; Hishita, S.; Golberg, D.; Bando, Y. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1648.

(144) Jin, X.; Balasubramanian, V. V.; Selvan, S. T.; Sawant, D. P.; Chari, M. A.; Lu, G. Q.; Vinu, A. *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 7884-7887.

(145) Vinu, A.; Srinivasu, P.; Sawant, D. P.; Mori, T.; Ariga, K.; Chang, J. S.; Jhung, S. H.; Balasubramanian, V. V.; Hwang, Y. K. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4367-4372.

(146) Mohanty, P.; Landskron, K. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 2400-2406.

(147) Hamley, I. W. *Developments in Block Copolymer Science and Technology* John Wiley & Sons, Ltd: Chichester **2004**.

(148) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, *41*, 525-557.

(149) Forster, S.; Plantenberg, T. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 689-714.

(150) Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers* Oxford University Press: New York **1998**.

(151) Krause, S. *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics* **1969**, *7*, 249.

(152) Krause, S. *Macromolecules* **1970**, *3*, 84.

(153) Meier, D. J. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium* **1969**, 81.

(154) Leary, D. F.; Williams, M. C. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1973**, *11*, 345-358.

(155) Gergen, W. P.; Lutz, R. G.; Davison, S.; Hydrogenated block copolymers in thermoplastic elastomer IPNs. In R. Legge, G. Holden and H.E. Schroeder, editors, *Thermoplastic elastomers: A Comprehensive Review,* pp 507-540, Hanser, **1987**.

(156) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091-1098.

(157) Forster, S.; Khandpur, A. K.; Zhao, J.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6922-6935.

(158) Khandpur, A. K.; Forster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796-8806.

(159) Holden, G.; Legge, N. R.; Thermoplastic elastomers based on polystyrene-polydiene block copolymers. In R. Legge, G. Holden and H.E. Schroeder, editors, *Thermoplastic elastomers: A Comprehensive Review,* pp 47-65, Hanser, **1987**.

(160) Riess, G. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1107-1170.

(161) Schillen, K.; Brown, W.; Johnsen, R. M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4825-4832.

(162) Antonietti, M.; Heinz, S.; Schmidt, M.; Rosenauer, C. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3276-3281.

(163) Discher, D. E.; Eisenberg, A. *Science* **2002**, *297*, 967-973.

(164) Soo, P. L.; Eisenberg, A. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2004**, *42*, 923-938.

(165) Shi, Y.; Wan, Y.; Zhao, D. *Chemical Society Reviews*.

(166) Tanaka, H.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 240-251.

(167) Lodge, T. P.; Pudil, B.; Hanley, K. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4707-4717.

(168) Kamperman, M.; Garcia, C. B. W.; Du, P.; Ow, H. S.; Wiesner, U. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14708-14709.

(169) Kamperman, M.; Du, P.; Scarlat, R. O.; Herz, E.; Werner-Zwanziger, U.; Graf, R.; Zwanziger, J. W.; Spiess, H. W.; Wiesner, U. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 2096-2108.

(170) Kamperman, M.; Fierke, M. A.; Garcia, C. B. W.; Wiesner, U. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8745-8752.

(171) Kamperman, M.; Garcia, C. B. W.; Du, P.; Ow, H.; Wiesner, U. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14708-14709.

(172) Garcia, C. B. W.; Lovell, C.; Curry, C.; Faught, M.; Zhang, Y. M.; Wiesner, U. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2003**, *41*, 3346-3350.

(173) Wan, J. L.; Alizadeh, A.; Taylor, S. T.; Malenfant, P. R. L.; Manoharan, M.; Loureiro, S. M. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5613-5617.

(174) Wan, J. L.; Malenfant, P. R. L.; Taylor, S. T.; Loureiro, S. M.; Manoharan, M. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2007**, *463*, 78-88.

(175) Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2645-2650.

(176) Matsumoto, K.; Matsuoka, H. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 3778-3787.

(177) Matsumoto, K.; Nakashita, J.; Matsuoka, H. *Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 4696-4707.

(178) Rider, D. A.; Liu, K.; Eloi, J. C.; Vanderark, L.; Yang, L.; Wang, J. Y.; Grozea, D.; Lu, Z. H.; Russell, T. P.; Manners, I. *Acs Nano* **2008**, *2*, 263-270.

(179) Arsenault, A. C.; Rider, D. A.; Tetreault, N.; Chen, J. I. L.; Coombs, N.; Ozin, G. A.; Manners, I. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9954-9955.

(180) van Zoelen, W.; ten Brinke, G. *Soft Matter* **2009**, *5*, 1568-1582.

(181) Malenfant, P. R. L.; Wan, J. L.; Taylor, S. T.; Manoharan, M. *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*, 43-46.

(182) Nghiem, Q. D.; Kim, D.; Kim, D. P. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2351.

(183) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602-1617.

(184) Nghiem, Q. D.; Kim, D. P. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 3735-3739.

(185) Nghiem, Q. D.; Kim, D. P.; Kim, S. O. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2008**, *8*, 5527-5531.

(186) Bill, J.; Kamphowe, T. W.; Muller, A.; Wichmann, T.; Zern, A.; Jalowieki, A.; Mayer, J.; Weinmann, M.; Schuhmacher, J.; Muller, K.; Peng, J. Q.; Seifert, H. J.; Aldinger, F. *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 777-793.

(187) Jalowiecki, A.; Bill, J.; Aldinger, F.; Mayer, J. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **1996**, *27*, 717-721.

(188) Jalowiecki, A.; Bill, J.; Mayer, J.; Aldinger, F. *Proceedings of the Werkstoffwoche Mü nchen, Germany, p. 657* **1996**.

(189) Seifert, H.; Lukas, H.; Aldinger, F. *Ber. Bunsen-Ges.Phys. Chem.* **1998**, *102, 1309*.

(190) Aldinger, F.; Weinmann, M.; Bill, J. *Pure and Applied Chemistry* **1998**, *70*, 439-448.

(191) Weinmann, M.; Nast, S.; Berger, F.; Müller, K.; Aldinger, F. *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 867.

(192) Gastreich, M.; Reinhardt, S.; Doerr, M.; Marian, C. *NIC Symposium* **2001**.

(193) Wideman, T.; Su, K.; Remsen, E.; GA., Z.; Sneddon, J. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 185.

(194) Takamizawa, M.; Kobayashi, T.; Hayashida, A.; Takeda, Y.; Joetsu, N. G*erman Patent 3444306A1* **1985**.

(195) Seyferth, D.; Plenio, H. *Journal of the American Ceramic Society* **1990**, *73*, 2131-2133.

(196) Wideman, T.; Cortez, E.; Remsen, E. E.; Zank, G. A.; Carroll, P. J.; Sneddon, L. G. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 2218-2230.

(197) Srivastava, D.; Duesler, E. N.; Paine, R. T. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, 855-859.

(198) Su, K.; Remsen, E. E.; Zank, G. A.; Sneddon, L. G. *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 547-556.

(199) Wideman, T.; Su, K.; Remsen, E. E.; Zank, G. A.; Sneddon, L. G. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 2203-2212.

(200) Baldus, H.; Jansen, M.; Sporn, D. *Science* **1999***, 285, 699*.

(201) Riedel, R.; Bill, J.; Kienzle, A. *Applied Organometallic Chemistry* **1996**, *10*, 241-256.

(202) Ruwisch, L. M.; Dürichen, P.; Riedel, R. *Polyhedron* **2000**, *19*, 323-330.

(203) Riedel, R.; Ruswisch, L. M.; An, L.; Raj, R. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, *81*, 3341-3344.

(204) Weinmann, M.; Kamphowe, T. W.; Fischer, P.; Aldinger, F. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *592*, 115-127.

(205) Weinmann, M.; Kamphowe, T. W.; Schuhmacher, J.; Muller, K.; Aldinger, F. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 2112-2122.

(206) Weinmann, M.; Schuhmacher, J.; Kummer, H.; Prinz, S.; Peng, J. Q.; Seifert, H. J.; Christ, M.; Muller, K.; Bill, J.; Aldinger, F. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 623-632.

(207) Weinmann, M.; Haug, R.; Bill, J.; de Guire, M.; Aldinger, F. *Applied Organometallic Chemistry* **1998**, *12*, 725-734.

(208) Weinmann, M.; Haug, R.; Bill, J.; Aldinger, F.; Schuhmacher, J.; Muller, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *541*, 345-353.

(209) Schuhmacher, J.; Weinmann, M.; Bill, J.; Aldinger, F.; Muller, K. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 3913-3922.

(210) Weinmann, M.; Horz, M.; Berger, F.; Muller, A.; Muller, K.; Aldinger, F. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *659*, 29-42.

(211) Takamizawa, M.; Kobayashi, T.; Hayashida, A.; Takeda, Y. *US Pat. 4 604 367* **1986**.

(212) Baldus, H.; Jansen, M. *Angewandte Chemie, International Edition English* **1997**, *36*, 328.

(213) Baldus, H.; Wagner, O.; Jansen, M. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1992** 271, 821.

(214) Baldus, H.; Jansen, M.; Wagner, O. *Key Engineering Materials* **1994***, 89-91, 75*.

(215) Bernard, S.; Weinmann, M.; Gerstel, P.; Miele, P.; Aldinger, F. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 289-299.

(216) Bill, J.; Aldinger, F. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 775.

(217) Paine, R. T.; Narula, C. K. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 73-91.

(218) Kumar, R.; Cai, Y.; Gerstel, P.; Rixecker, G.; Aldinger, F. *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 7088-7095.

(219) Christ, M.; Zimmermann, A.; Zern, A.; Weinmann, M.; Aldinger, F. *Journal of Materials Science* **2001**, *36*, 5767-5772.

(220) Christ, M.; Thurn, G.; Weinmann, M.; Bill, J.; Aldinger, F. *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, *83*, 3025-3032.

(221) Kumar, N. V. R.; Mager, R.; Cai, Y.; Zimmermann, A.; Aldinger, F. *Scripta Materialia* **2004**, *51*, 65-69.

(222) Gallis, K. W.; Araujo, J. T.; Duff, K. J.; Moore, J. G.; Landry, C. C. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1452-1455.

(223) Salesch, T.; Bachmann, S.; Brugger, S.; Rabelo-Schaefer, R.; Albert, K.; Steinbrecher, S.; Plies, E.; Mehdi, A.; Reye, C.; Corriu, R. J. P.; Lindner, E. *Advanced Functional Materials* **2002**, *12*, 134-142.

(224) Zhao, J. W.; Gao, F.; Fu, Y. L.; Jin, W.; Yang, P. Y.; Zhao, D. Y. *Chemical Communications* **2002**, 752-753.

(225) Mesa, M.; Sierra, L.; Lopez, B.; Ramirez, A.; Guth, J. L. *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 1303-1308.

(226) Martin, T.; Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Brunel, D.; Fajula, F.; Heinisch, S.; Cretier, G.; Rocca, J. L. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1725-1731.

(227) Cahen, S.; Eymery, J. B.; Janot, R.; Tarascon, J. M. *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 902-908.

(228) Sherman, J. *Proceedings of the National Academy of Science USA, Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves* **1999**, 96*, 3471-8.*

(229) Crittenden, B.; Thomas, W. *Adsorption technology and design. Elsevier* **1998**.

(230) Satterfield, C. *Heterogeneous catalysis in industrial practice. New York: Krieger Publishing Company* **1996**.

(231) Wang, L. F.; Lin, S.; Lin, K. F.; Yin, C. Y.; Liang, D. S.; Di, Y.; Fan, P. W.; Jiang, D. Z.; Xiao, F. S. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *85*, 136-142.

(232) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kruk, M.; Jaroniec, M. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 677-681.

(233) Nygren, M.; Shen, Z. J. *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 125-131.

(234) Gottardo, L. In *Design, process and properties of polymer derived ceramic SiBCN fibers* **2009**.

(235) Gervais, C.; Babonneau, F.; Ruwisch, L.; Hauser, R.; Riedel, R. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **2003**, *81*, 1359-1369.

(236) Berger, F.; Muller, A.; Aldinger, F.; Muller, K. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 355-363.

(237) Schuhmacher, J.; Berger, F.; Weinmann, M.; Bill, J.; Aldinger, F.; Muller, K. *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 809-819.

(238) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548.

(239) Fuertes, A. B. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *67*, 273-281.

(240) De Boer, J. H. *The Structure and Properties of Porous Materials, Ed. DH Everett, FS Stone*, **1958**.

(241) Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 10712.

(242) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 7745.

(243) Lu, A. H.; Schmidt, W.; Taguchi, A.; Spliethoff, B.; Tesche, B.; Schuth, F. *Angewandte Chemie, International Edition.* **2002**, *41*, 3489.

(244) Yive, N.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chemistry of Materials* **1992**, *4*, 141-146.

(245) Duperrier, S.; Chiriac, R.; Sigala, C.; Gervais, C.; Bernard, S.; Cornu, D.; Miele, P. *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 851-855.

(246) Bernard, S.; Weinmann, M.; Cornu, D.; Miele, P.; Aldinger, F. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 251.

(247) Bernard, S.; Duperrier, S.; Cornu, D.; Miele, P.; Weinmann, M.; Balan, C.; Aldinger, F. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2006**, *8*, 648-653.

(248) Schmidt, W. R.; Marchetti, P. S.; Interrante, L. V.; Hurley, W. J.; Lewis, R. H.; Doremus, R. H.; Maciel, G. E. *Chemistry of Materials* **1992**, *4*, 937-947.

(249) Choong Kwet Yive, N. S.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chemical Materials* **1992**, *4*, 1263.

(250) Kim, D. P.; Moon, K. T.; Kho, J. G.; Economy, J.; Gervais, C.; Babonneau, F. *Polymers for Advanced Technologies* **1999**, *10*, 702-712.

(251) Gervais, C.; Framery, E.; Duriez, C.; Maquet, J.; Vaultier, M.; Babonneau, F. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 129-135.

(252) Müller, K. *Grain Boundary Dynamics of Precursor-Derived Covalent Ceramics, J. Bill, F. Wakai, F. Aldinger (ed); Wiley-VCH, Weinheim, 197*, **1999**.

(253) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ryoo, R.; Joo, S. H. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 7960-7968.

(254) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Kim, T. W.; Ryoo, R. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2815-2823.

(255) Hedden, K. *Zeitschrift Fur Elektrochemie* **1962**, *66*, 652-661.

(256) Tomita, A.; Tamai, Y. *Journal of Physical Chemistry* **1974**, *78*, 2254-2258.

(257) Santiesteban, J.; Fuentes, S.; Yacaman, M. J. *Journal of Molecular Catalysis* **1983**, *20*, 213-231.

(258) Duperrier, S.; Gervais, C.; Bernard, S.; Cornu, D.; Babonneau, F.; Miele, P. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 3126.

(259) Janakiraman, N.; Weinmann, M.; Aldinger, F.; Schuhmacher, J.; Bill, J.; Singh, P. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 1807.

(260) Cremer, G. US Patent N° 2355954 **1944**.

(261) Taylor, G. US Patent N° 1896854 **1933**.

(262) Beoesel, R.; Jacobson, M.; Yoshioka, I. *Proceeding - Metal Powder Industries Federation, New York* **1970**, 75.

(263) Goetzel, C.; Demarchi, V. *Powder Metallurgy* **1971**, *3*, 80.

(264) Lenel, V. F. *Transactions AIME* **1955**, *203*, 158.

(265) Inoue, K. US Patent N° 3241956 **1966**.

(266) Inoue, K. US Patent N° 3250892 **1966**.

(267) Inoue, K. US Patent N° 3656946 **1972**.

(268) Ref J3382 Techniques de l'ingénieur dossier: Mise en forme des solides - procédés et μ appareils, 3.3 Pressage isostatique et pressage à chaud.

(269) Liang, C. D.; Dai, S.; Guiochon, G. *Chemical Communications* **2002**, 2680-2681.

(270) Vasiliev, P. O.; Shen, Z. J.; Hodgkins, R. P.; Bergstrom, L. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4933-4938.

(271) Vasiliev, P.; Akhtar, F.; Grins, J.; Mouzon, J.; Andersson, C.; Hedlund, J.; Bergstrom, L. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2010**, *2*, 732-737.

(272) Vasiliev, P. O.; Ojuva, A.; Grins, J.; Bergstrom, L. *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 2977-2983.

(273) Dibandjo, P.; Bois, L.; Estournes, C.; Durand, B.; Miele, P. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *111*, 643-648.

(274) Wilfert, J.; Meier, K.; Hahn, K.; Grin, Y.; Jansen, M. *Journal of Ceramic Science and Technology* **2010**, *1*, 1-6.

(275) Yang, Z. H.; Jia, D. C.; Zhou, Y.; Zhang, J. X. *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2008**, *488*, 241-246.

(276) Yang, Z. H.; Zhou, Y.; Ha, D. C.; Meng, Q. C. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2008**, *489*, 187-192.

(277) Galarneau, A.; Desplantier-Giscard, D.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Catalysis Today* **2001**, *68*, 191-200.

(278) Lodge, T. P. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 265-273.

(279) Folkes, M. *Processing, Structure and Properties of Block Copolymers*; Elsevier: New York, **1985**.

(280) Holden, G.; Legge, N.; Quirk, R.; Schoroeder, H. *Thermoplastic Elastomers*; Hanser: New York, **1996**.

(281) Brandup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York*, **1975**.

(282) Catalog Handbook of Fine Chemicals; Aldrich Chemical Co, **1998**.

(283) Fredrickson, G. H.; Leibler, L. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1238-1250.

(284) Han, C. D.; Kim, J. W.; Kim, J. K. *Macromolecules* **1989**, *22*, 383-394.

(285) Aggarwal, S. L. *Polymer* **1976**, *17*, 938-956.

(286) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules* **1980**, *13*, 994-998.

(287) Yang, H.; Sa, U.; Kang, M.; Ryu, H. S.; Ryu, C. Y.; Cho, K. *Polymer* **2006**, *47*, 3889-3895.

(288) Zhu, Y. Q.; Gido, S. P.; Latrou, H.; Hadjichristidis, N.; Mays, J. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 148-152.

(289) Andersen, T. H.; Tougaard, S.; Larsen, N. B.; Almdal, K.; Johannsen, I. *Journal Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2001**, *121*, 93-110.

(290) Kim, G.; Libera, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2569-2577.

(291) Shibayama, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1434-1443.

(292) Hajduk, D. A.; Gruner, S. M.; Rangarajan, P.; Register, R. A.; Fetters, L. J.; Honeker, C.; Albalak, R. J.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **1994**, *27*, 490-501.

(293) Sakurai, S.; Kawada, H.; Hashimoto, T.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5796-5802.

(294) Peponi, L.; Tercjak, A.; Gutierrez, J.; Stadler, H.; Torre, L.; Kenny, J. M.; Mondragon, I. *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, *293*, 568-573.

(295) Peponi, L.; Tercjak, A.; Torre, L.; Mondragon, I.; Kenny, J. M. *Journal of Materials Science* **2009**, *44*, 1287-1293.

(296) Shiraishi, S.; Kikuchi, A.; Sugimoto, M.; Yoshikawa, M. *Chemistry Letters* **2008**, *37*, 574-575.

(297) Hashimoto, T.; Nagatoshi, K.; Todo, A.; Hasegawa, H.; Kawai, H. *Macromolecules* **1974**, *7*, 364-373.

(298) Shibayama, M.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1986**, *19*, 740-749.

(299) Quan, X.; Gancarz, I.; Koberstein, J. T.; Wignall, G. D. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics* **1987**, *25*, 641-650.

(300) Hashimoto, T.; Tanaka, H.; Hasegawa, H. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4378-4386.

(301) Berney, C. V.; Cheng, P. L.; Cohen, R. E. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2235-2240.

(302) Luda, M. P.; Guaita, M.; Chiantore, O. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1992**, *193*, 113-121.

(303) Golub, M. A.; Gargiulo, R. J. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* **1972**, *10*, 41.

(304) Interrante, L. V.; Moraes, K.; MacDonald, L.; Sherwood, W. In *Advanced Sic/Sic Ceramic Composites: Developments and Applications in Energy Systems*; Kohyama, A., Singh, M., Lin, H. T., Katoh, Y., Eds.; Amer Ceramic Soc: Westerville, **2002**; Vol. 144, p 125-140.

(305) Moraes, K. V.; Interrante, L. V. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86*, 342-346.

(306) Li, H. B.; Zhang, L. T.; Cheng, L. F.; Wang, Y. G.; Yu, Z. J.; Huang, M. H.; Tu, H. B.; Xia, H. P. *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, *28*, 887-891.

(307) Jiao, K.; Zhang, B.; Yue, B.; Ren, Y.; Liu, S.; Yan, S.; Dickinson, C.; Zhou, W.; He, H. *Chemical Communications* **2005**, 5618-5620.

(308) Tian, B.; Liu, X.; Solovyov, L. A.; Liu, Z.; Yang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 865.

(309) Gao, F.; Lu, Q.; Zhao, D. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 739-742.

(310) Dong, A.; Ren, N.; Tang, Y.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Hua, W.; Gao, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 4976.

(311) Alauzun, J. G.; Ungureanu, S.; Brun, N.; Bernard, S.; Miele, P.; Backov, R.; Sanchez, C. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 14025-14030.

(312) Paciorek, K. J. L.; Nakahara, J. H.; Hoferkamp, L. A.; George, C.; Flippenanderson, J. L.; Gilardi, R.; Schmidt, W. R. *Chemistry of Materials* **1991**, *3*, 82-87.

(313) Janik, J. F.; Duesler, E. N.; Paine, R. T. *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 4341-4345.

(314) Berger, F.; Weinmann, M.; Aldinger, F.; Muller, K. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 919-929.

(315) An, L. N.; Wang, Y. G.; Bharadwaj, L.; Zhang, L. G.; Fan, Y.; Jiang, D. P.; Sohn, Y. H.; Desai, V. H.; Kapat, J.; Chow, L. C. *Advanced Engineering Materials* **2004**, *6*, 337-340.

(316) Dhamne, A.; Xu, W.; Fookes, B. G.; Fan, Y.; Zhang, L.; Burton, S.; Hu, J.; Ford, J.; An, L. *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, *88*, 2415-2419.

(317) Wang, Y.; An, L.; Fan, Y.; Zhang, L.; Burton, S.; Gan, Z. *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, *88*, 3075-3080.

(318) Wang, Y.; Fan, Y.; Zhang, L.; Zhang, W.; An, L. *Scripta Materialia* **2006**, *55*, 295-297.

(319) Mori, Y.; Sugahara, Y. *Applied Organometallic Chemistry* **2006**, *20*, 527-534.

(320) Mori, Y.; Ueda, T.; Kitaoka, S.; Sugahara, Y. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, *114*, 497-501.

(321) Ungureanu, S.; Birot, M.; Laurent, G.; Deleuze, H.; Babot, O.; Julian-Lopez, B.; Achard, M. F.; Popa, M. I.; Sanchez, C.; Backov, R. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5786-5796.

(322) Brun, N.; Prabaharan, S. R. S.; Morcrette, M.; Sanchez, C.; Pecastaings, G.; Derre, A.; Soum, A.; Deleuze, H.; Birot, M.; Backov, R. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3136-3145.

(323) Wang, X. Q.; Liang, C. D.; Dai, S. *Langmuir* **2008**, *24*, 7500-7505.

(324) Knappe, D. R. U.; Matsui, Y.; Snoeyink, V. L. *Environmental Science & Technology* **1998** *32*, 1694-1698.

(325) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; M., T. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**, pp 44.

(326) Seyferth, D.; Wiseman, G. H.; Prudhomme, C. *Journal of the American Ceramic Society* **1983**, *66*.

(327) Noth, H.; Wolfgardt, P. *Z Naturforschung, Teil B* **1976**, 697.

(328) Cesari, M.; Cucinella, S. *Aluminium-Nitrogen Ring and Cages - Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles*; Sowerby, D.B. and Haiduc, I.: Academic Press, **1987**.

(329) Löffelholz, J.; Jansen, M. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 289-292.

(330) Verdecia, G.; O'Brien, K. L.; Schmidt, W. R.; Apple, T. M. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 1003-1009.

(331) Demirci, U. B.; Miele, P. *Comptes Rendus Chimie* **2009**, *12*, 943-950.

(332) Amendola, S. C.; Sharp-Goldman, S. L.; Janjua, M. S.; Spencer, N. C.; Kelly, M. T.; Petillo, P. J.; Binder, M. *International Journal of Hydrogen Energy* **2000**, *25*, 969-975.

(333) Liu, B. H.; Li, Z. P. *Journal of Power Sources* **2009**, *187*, 527-534.

(334) Demirci, U. B.; Akdim, O.; Andrieux, J.; Hannauer, J.; Chamoun, R.; Miele, P. *Fuel Cells* **2010**, *10*, 335-350.

(335) Akdim, O.; Demirci, U. B.; Miele, P. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 13669-13675.

Annexes

Sommaire

ANNEXE A : TECHNIQUES DE CARACTERISATION **232**

I. INTRODUCTION : *232*
II. DIFFRACTION DES RAYONS X *232*
III. ETUDE DE LA TEXTURE *232*
III.1. Mesures d'isothermes d'asorption/désorption d'azote ***232***
III.1.1. Caractéristiques des phénomènes d'adsorption 233
III.2. Porosimétrie à intrusion de mercure ***236***
IV. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE *237*
IV.1. Microscopie électronique à transmission ***237***
IV.2. Microscopie électronique à balayage ***237***
V. ANALYSES THERMOGRAVIMÉTRIQUES *237*
VI. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE *237*
VI.1. Résonance Magnétique Nucléaire en solution ***238***
VI.1. Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN ^{11}B, ^{13}C et ^{29}Si) ***239***

ANNEXE B : DISPOSITIF DE DESHYDROGENATION **240**

Annexe A : Techniques de caractérisation

I. Introduction :

Les techniques employées pour la caractérisation des matériaux mésoporeux, ainsi que les principales informations qu'elles fournissent figurent dans le Tableau A-1.

Tableau A-1. Techniques de caractérisation.

Technique de caractérisation	Information apportée
Diffraction des Rayons X aux bas angles (**DRX-BA**)	Périodicité de la porosité Symétrie de la porosité Paramètres de maille
Microscopie Electronique à Transmission (**MET**) - **EDX**	Périodicité et symétrie de la porosité Mesure de la taille des pores et des paramètres de maille
Microscopie Electronique à Balayage (**MEB**)	Morphologie des grains
Manométrie d'azote	Surface spécifique Volume poreux Distribution de taille de pores
Porosimétrie par intrusion de mercure	Distribution du diamètre des pores Densité bulk

II. Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes de rayon X ont été réalisés avec un diffractomètre X'PERT PRO (PHILIPS ANALYTICAL) équipé d'un monochromateur en utilisant la raie Kα du cuivre (λ = 1.5406 Å). Les diffractogrammes aux petits angles ont été enregistrés entre 0.7° et 5.0° avec un pas de 0.01° et un temps d'acquisition de 20 s par pas. Une fente anti-diffusion de 1/8° et des fentes de divergence automatique (longueur irradiée 5 mm) ont été utilisées.

III. Etude de la texture

III.1. Mesures d'isothermes d'asorption/désorption d'azote

Les isothermes d'asorption/désorption d'azote ont été réalisées avec un appareil de type Sorptomatic 1990 analyser (Fison) à 77 K. Préalablement, les échantillons ont été dégazés à 150 °C, sous vide, pendant 24 heures.

III.1.1. Caractéristiques des phénomènes d'adsorption

Lorsqu'un solide se trouve en présence d'un gaz dans une enceinte fermée, on observe une diminution progressive de la pression de gaz jusqu'à l'établissement d'un équilibre. La fixation du gaz à la surface du solide est appelée adsorption. La quantité de gaz adsorbée dépend de la pression d'équilibre, de la température, de la nature du gaz utilisé et du solide. Elle est une fonction croissante de la pression d'équilibre. Quand la pression est augmentée jusqu'à la pression de vapeur saturante de l'adsorbat, à une température donnée, la relation entre le volume adsorbé et la pression est appelée « isotherme d'asorption ». Si, après avoir atteint la pression P, qui peut être la pression saturante P_0, on mesure la quantité de gaz qui reste adsorbée par le solide pour des pressions relatives P/P_0 décroissantes, on obtient l'isotherme de désorption. L'isotherme de désorption coïncide rarement avec l'isotherme d'adsorption.

Dans le cas d'un solide poreux, l'adsorption va donner lieu à un phénomène de condensation capillaire. La formation de la phase liquide dans les mésopores (pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm) se produit à une pression d'autant plus faible que la taille des pores est petite. L'équilibre thermodynamique de ce phénomène exige que le ménisque de liquide soit formé. Le remplissage des mésopores s'effectue donc à une pression supérieure à celle de l'équilibre thermodynamique. Au contraire, à la désorption, l'évacuation des mésopores se manifeste sans retard par rapport à l'équilibre thermodynamique car le ménisque existe déjà. Il apparaît donc sur les isothermes une boucle d'hystérésis. En plus de ces considérations thermodynamiques, il faut tenir compte de la forme des pores et de la manière dont ils sont connectés. Si l'élimination du liquide des plus gros pores ne peut se faire qu'à travers les plus petits, elle est retardée. Ces effets de forme et de connexion sont généralement dominants.

L'allure des isothermes et des hystérésis donne des informations sur la nature et la forme de la porosité. Une classification des isothermes a été proposée initialement par Brunauer et *al.*[1], puis par l'IUPAC[2] qui a décrit six types très distincts. Elle est représentée sur la Figure A-1.

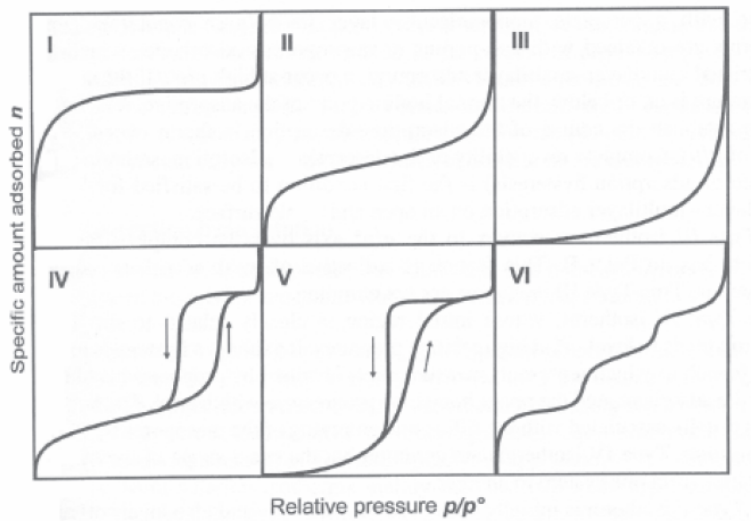


Figure A-1. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC[2].

- **L'isotherme de type I** est caractérisée par la présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation $P/P_0 = 1$. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (de dimension moléculaire, Ia, ou de dimension plus élevée, Ib) à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. C'est une adsorption essentiellement monomoléculaire.

- **L'istherme de type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette isotherme est obtenue avec des solides non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Elle est caractéristique d'une adsorption multi-moléculaire.

- **L'isotherme de type III** est beaucoup plus rare. Elle diffère de l'adsorption de type II aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est attribué aux faibles interactions adsorbants/adsorbat.

- **L'isotherme de type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0.42 dans le cas de l'adsorption de N_2 à 77 K). Pour les pressions relatives plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des absorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La

désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores donne lieu en général à une boucle d'hystérésis.

- **L'isotherme de type V** est à l'isotherme de type III, ce que l'isotherme de type IV est à l'isotherme de type II. Son allure à des pressions relatives $P/P_0 > 0.42$ dans le cas d'adsorption et désorption d'azote à 77 K est due aux mésopores de l'adsorbant.

- **L'isotherme de type VI**, encore appelée isotherme en « marches » est très rare. Elle ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes sur lesquelles les couches absorbées se forment les unes après les autres.

Plusieurs types d'hystérésis sont observés et classés également en quatre grandes catégories. Cette classification est présentée sur la Figure A-2.

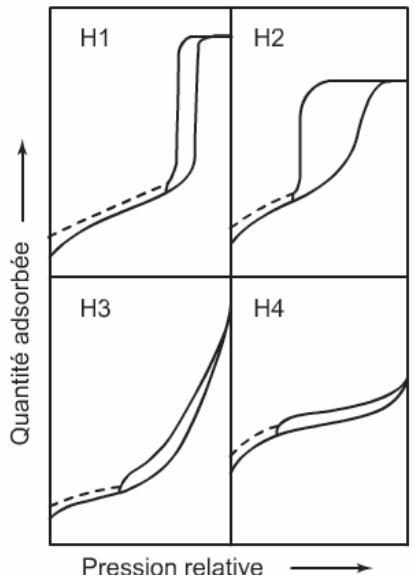


Figure A-2. Classification des différents types de cycles d'hystérésis[2].

- **La boucle d'hystérésis de type H_1** présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales. Elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.

- **La boucle d'hystérésis de type H_2** se manifeste dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores de différentes dimensions en intercommunication.

- **La boucle d'hystérésis de type H_3**, enregistrée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.

- **La boucle d'hystérésis de type H_4** est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

III.2. Porosimétrie à intrusion de mercure

Cette technique est basée sur le fait que le mercure ne mouille pas et qu'il ne dissout pas la surface des solides. L'angle de contact, avec pratiquement tous les solides, étant supérieur à 90°, il est nécessaire d'exercer une pression pour faire pénétrer le mercure dans les pores. La relation de Washburn permet de relier la pression nécessaire pour contrebalancer le refoulement capillaire qui s'exerce dans les pores au rayon effectif des pores et ainsi à introduire le mercure à l'intérieur du volume poreux. Pour un pore cylindrique, ce bilan de force conduit à l'équation suivante :

$$\Delta P = (f.\sigma lv.\cos\theta)/rp$$

avec *rp* le rayon équivalent des pores, σlv la tension superficielle du mercure (0,485 $N.m^{-1}$ à 298 K), θ l'angle de contact liquide/solide ($120° < \theta < 150°$, fonction du solide étudié et supposé indépendant de la pression) et f le facteur de correction géométrique dépendant de la forme des pores (pour des pores de forme cylindrique f = 2).
Selon cette équation, les pores les plus grands sont remplis en premier, puis progressivement les petits.

Une mesure de porosimétrie par mercure consiste à placer un échantillon de masse connue de poudre dans la cellule de mesure. La cellule est alors remplie par le mercure qui enveloppe le solide sans entrer dans les pores car la pression exercée est faible. Connaissant le volume de la cellule vide et celui du mercure injecté, on peut alors calculer le volume correspondant à l'échantillon (volume du solide et pore contenus). Par la suite, la pression exercée sur le mercure augmente par paliers successifs. À chaque palier, le volume de mercure injecté est mesuré lorsque l'équilibre est atteint. En général, ce volume correspond au volume de pores dont le rayon est compris entre deux valeurs qui peuvent être liées aux pressions correspondantes par l'équation. Ces informations permettent d'établir la distribution de taille des pores.

Enfin, en supposant que le volume final du mercure ayant pénétré dans le solide corresponde au volume poreux du solide, on peut déduire la masse volumique du solide ainsi que la porosité interne des particules.

IV. Microscopie électronique

IV.1. Microscopie électronique à transmission

L'étude microscopique a été réalisée par Manfred Schuster (Fritz Haber Institut, Berlin), sur le microscope électronique à transmission CM 200 FEG fonctionnant à 200 KeV. Certaines analyses ont également été réalisées par Annie Malchère (CLYME, Lyon) sur le JEOL FEG 2010 installé à l'INSA de LYON.

IV.2. Microscopie électronique à balayage

Le MEB utilisé au cours de notre travail est l'HITACHI S-800 du Centre Commun de Microscopie de l'Université Claude Bernard. Les électrons sont produits par l'échauffement d'une pointe de LaB6 puis sont accélérés par une tension de 15 kV. Avant d'être observé, l'échantillon est métallisé à l'or et au palladium afin d'assurer l'écoulement des charges s'il est isolant.

V. Analyses thermogravimétriques

Les analyses sous ammoniac ont été réalisées sur une thermobalance SETARAM TGA 92. Les produits étaient placés dans une nacelle en silice préalablement tarée. Les analyses sous air et sous azote ont été effectuées sur un appareil de type METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851 par R. Chiriac (LMI). Les échantillons sont placés dans une nacelle en alumine ou en platine.

VI. Résonance Magnétique Nucléaire

La spectroscopie par RMN est basée sur l'interaction entre le moment magnétique des noyaux atomiques de molécules ou spin nucléaire avec un champ magnétique Bo statique, intense et homogène. Un noyau est observable en RMN seulement s'il possède un moment magnétique non nul, c'est le cas des noyaux d'atome dont le numéro atomique Z et/ou la masse atomique A est impair. Placée dans un champ magnétique Bo statique, intense et homogène, la population des spins nucléaires $I \neq 0$ va se répartir sur $n = 2I+1$ niveaux d'énergie, la

transition d'un niveau d'énergie à un autre étant alors quantifiée. Lorsque le système est irradié par une radiation électromagnétique de fréquence discrète de telle sorte qu'il y a une transition des spins d'un niveau d'énergie à un autre, la condition de résonance est remplie. Cette fréquence est appelée fréquence de précession de Larmor. Chaque noyau de spin non nul possède sa fréquence propre dépendante de la valeur de son rapport gyromagnétique (γ en $rad.s^{-1}.T^{-1}$) et de la valeur du champ magnétique Bo. En RMN impulsionnelle à transformée de Fourier, on applique sous la forme d'une impulsion, un champ de radiofréquence B1 bref, intense et perpendiculaire à Bo, afin de perturber instantanément, simultanément et identiquement tous les noyaux d'une même espèce (^{1}H, ^{13}C…). Les fréquences de résonance de tous les spins (non magnétiquement équivalents) sont obtenues après transformée de Fourier du signal RMN, détecté après l'excitation dans une bobine de réception perpendiculaire à Bo. Le signal RMN détecté au niveau de la bobine puis digitalisé est appelé signal de précession libre (FID pour Free Induction Decay en anglais). Enfin, les fréquences de résonance des noyaux constituants le spectre ne sont pas exprimées en hertz mais en ppm, car les fréquences de résonance différentes suivant les aimants utilisés sont normalisées par fréquence de Larmor du noyau étudié.

En pratique, ces noyaux sont toujours dans un environnement qui leur constitue un écran magnétique par rapport au champ extérieur appliqué Bo. Cet effet d'écran dépend de la place du noyau dans la molécule dont ils font partie et du milieu dans lequel la molécule se trouve (solution, produit pur …). Cela implique qu'il y aura autant de fréquences absorbées ν effective qu'il y a de noyaux de spin non nul ayant un environnement différent. On définit alors le déplacement chimique δ (ppm) :

$$\delta = (\nu_{effective} - \nu_{TMS})/\nu_o$$

où ν_{TMS} est une fréquence de référence, c'est celle des noyaux du tétraméthylsilane $Si(CH_3)_4$ (pour le ^{1}H, ^{13}C et ^{29}Si) et ν_0 la fréquence des photons absorbés correspondante à l'énergie nécessaire pour passer d'un niveau d'énergie dégénéré à un autre pour le noyau donné.

VI.1. Résonance Magnétique Nucléaire en solution

Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C ont été enregistrés sur des spectromètres Brücker AM 300 et AM 500, du centre commun de résonance magnétique nucléaire de l'Université Claude Bernard (C. Toppan et B. Fenet).

VI.1. Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN ^{11}B, ^{13}C et ^{29}Si)

Les analyses RMN ^{11}B, ^{13}C et ^{29}Si ont été réalisées par F. Babonneau et C. Gervais au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée à l'Université Paris VI, sur un appareil Brücker avance 300.

1) Brunauer, S. *The Adsorption of Gases and Vapors, Oxford University Press, London*, 1943.

(2) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.

Annexe B : Dispositif de déshydrogénation

Le dispositif expérimental utilisé pour les déshydrogénations catalysées du borohydrure de sodium $NaBH_4$ (**Chapitre IV**), est présenté en Figure B-1. Celui-ci est composé d'un réacteur (ballon de 100 mL ou tube à essais de Ø 16 mm) relié à une burette inversée remplie d'eau colorée par l'intermédiaire d'un piège. Ce dernier peut être maintenu à une température de -140 °C (à l'aide d'air liquide), de 0 °C (à l'aide d'un bain de glace) ou rempli d'une solution aqueuse acide (*e.g.* HCl 1M) selon les espèces gazeuses à piéger. Le réacteur, préalablement chargé du catalyseur dans une boîte à gant sous atmosphère d'argon, fermé par un bouchon en silicone à jupe rabattable, est connecté au bâti d'hydrolyse par une aiguille. La réaction est initiée par l'injection d'une solution aqueuse de l'hydrure à hydrolyser dans le réacteur. Pour certaines expériences impliquant l'utilisation du sel métallique comme précurseur de catalyseur, c'est l'hydrure qui est chargé dans le réacteur sous atmosphère inerte, la réaction étant alors initiée par l'injection dans le réacteur d'une solution aqueuse du sel métallique. Le dégagement d'hydrogène ou du mélange hydrogène-azote est alors mesuré par déplacement du liquide dans la burette inversée. Les connectiques du bâti d'hydrolyse sont de type SWAGELOCK®, particulièrement adaptées aux gaz, afin de minimiser les fuites au sein du système.

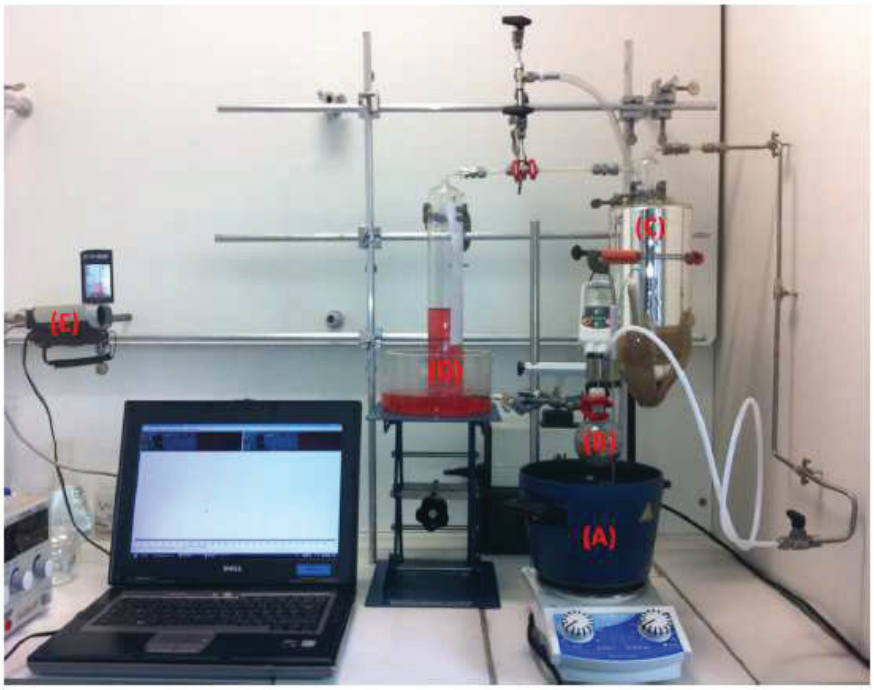


Figure B-1. Bâti catalytique d'hydrolyse du NaBH4 composé de (A) bain thermostaté, (B) réacteur, (C) piège froid ou acide, (D) burette inversée et (E) caméra.

Le déplacement du liquide dans la burette inversée est filmé à l'aide d'une caméra relié à un ordinateur et les vidéos ainsi obtenues sont ensuite analysées à l'aide du logiciel MATLAB® pour obtenir un fichier ASCII contenant le volume de gaz généré en fonction du temps. Les expériences sont répétées au minimum deux fois afin de valider la reproductibilité des résultats.

TITRE DE LA THÈSE

ELABORATION DE CERAMIQUES POREUSES ORDONNEES A BASE DE CARBURE DE SILICIUM

RESUME en français

Les céramiques de type non-oxyde à base de silicium ont été très largement étudiées en raison de leurs incroyables propriétés thermostructurales généralement très supérieures à celles des matériaux conventionnels. En particulier, les carbonitrures de bore et de silicium (SiBCN) proposent une grande fiabilité mécanique et sont stables jusqu'à des températures de l'ordre de 2200 °C en raison de la faible mobilité atomique de leurs structures. Le développement de la voie « polymères précéramiques » s'est avéré primordial pour la réalisation de céramiques techniques aux propriétés contrôlées. Au travers de la thermolyse des polymères, une large gamme de céramiques peut être obtenue à partir de précurseurs moléculaires en contrôlant à la fois la structure de l'unité monomérique et le degré de polymérisation, mais aussi la procédure de thermolyse. La thermolyse directe des polymères est compatible avec plusieurs types de techniques de mise en forme et offre la possibilité de réaliser des structures et des objets de formes complexes. Le nanomoulage à partir d'un moule poreux et le co-assemblage d'un polymère précéramique et d'un bloc copolymère sont deux voies largement empruntées pour la production de céramiques poreuses ordonnées. Ce manuscrit présente une étude sur l'élaboration de céramiques de type SiBCN mésoporeuses ordonnées selon la méthode du nanomoulage. La mise en forme de ces poudres céramiques par frittage flash conduit alors à la fabrication de monolithes à porosité hiérarchisée. Une deuxième partie envisage également l'utilisation d'un copolymère tribloc comme agent structurant pour la synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés de type carbure de silicium.

TITRE en anglais

FABRICATION OF ORDERED POROUS SILICON CARBIDE BASED CERAMICS

RESUME en anglais

SiC based non-oxide type ceramics have been largely studied due to high thermostructural properties. In particular, Silicoboron carbonitrides (SiBCN) display high mechanic reliability and stay stable until temperature such as 2200 °C due to a low atomic mobility in their structure. The developpement of the Polymer Derived Ceramics (PDCs) route played a major role in the production of technical ceramics with controlled properties. Through the thermolysis of preceramic polymers, a large range of ceramics can be obtained from molecular precursors while controlling at the same time the monomeric unit structure, the polymerization level but also the thermolysis process. Direct thermolysis of polymers is compatible with many shaping techniques and offers the opportunity to realize complex shapes/structures. Nanocasting from a porous template and self-assembling of a preceramic polymer and multi-bloc copolymers are the main strategies leading to organized porous ceramics. This document is about the fabrication of organized mesoporous SiBCN-type ceramics *via* nanocasting. The shaping of such ceramic powders with the spark plasma sintering technique leads to monoliths with hierarchical porosity. A second part considers the use of a commercial tri-block copolymer as structuring agent for the synthesis of SiC-type ordered materials.

DISCIPLINE

Chimie Inorganique – Science des Matériaux

MOTS-CLES

SiBCN, céramique mésoporeuse, frittage flash, polymères

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces – UMR CNRS 5615
Université Claude Bernard LYON 1 – Bâtiment Berthollet
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 – 69622 VILEURBANNE CEDEX