

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivré par l'Université Montpellier 2

Préparée au sein de l'école doctorale de chimie  
Et de l'unité de recherche UMR5635

Spécialité : Chimie et physico-chimie des  
matériaux

Présentée par **Georges MOUSSA**

**Nanoconfinement de l'ammonaborane  
dans du carbone ou nitrure de bore  
mésoporeux : matériaux hybrides pour le  
stockage chimique et la génération  
d'hydrogène**

Soutenue le 27/03/14 devant le jury composé de

M. Jean-Louis BOBET, Prof, ICMB Bordeaux	Rapporteur
M. Philip LEWELLYN, DR, MADIREL Aix-Marseille	Rapporteur
Mme Catherine BESSADA, DR, CEMHTI Orléans	Examinatrice
M. Alain CELZARD, Prof, IJL Nancy	Examineur
M. Philippe MIELE, Prof, IEM Montpellier	Directeur de thèse
M. Samuel BERNARD, CR, IEM Montpellier	Co-encadrant
M. Umit B. DEMIRCI, MCF, IEM Montpellier	Co-encadrant



# **TABLE DES MATIERES**



---

<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>11</b>
<b>-I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>23</b>
<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>25</b>
<b>2. L'AMMONIABORANE</b>	<b>26</b>
2.1. SYNTHESSES	26
2.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	27
2.3. HYDROLYSE ET AUTRES PROCEDES CHIMIQUES	29
<b>3. THERMOLYSE DE AB ENTRE 100 ET 200°C</b>	<b>31</b>
3.1. AB BRUT	31
3.2. STRATEGIES DE DESTABILISATION DE AB	35
<b>4. NANOCONFINEMENT</b>	<b>38</b>
<b>5. LE NITRURE DE BORE</b>	<b>44</b>
5.1. PROPRIETES DU BN	44
5.2. LA VOIE « PRDCS » (PRECURSOR-DERIVED CERAMICS)	48
5.3. LE NITRURE DE BORE PAR LA VOIE PRDCS	49
5.3.1. LES PRECURSEURS DE BN	49
5.3.2. MATERIAUX POREUX A BASE DE BN	54
<b>6. CONCLUSION</b>	<b>55</b>
<b>-II- SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS DE BORANES</b>	<b>59</b>
<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>61</b>
<b>2. SYNTHESE DES BORANES</b>	<b>62</b>
2.1. AMMONIABORANE	63
2.2. HYDRAZINE BORANE	64
<b>3. CARACTERISATIONS DE L'AMMONIABORANE</b>	<b>67</b>

---

<b>3.1. CARACTERISATIONS STRUCTURALES</b>	<b>67</b>
3.1.1. RMN LIQUIDE <sup>1</sup> H	67
3.1.2. RMN LIQUIDE <sup>11</sup> B	69
3.1.3. RMN SOLIDE <sup>11</sup> B	70
3.1.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	71
<b>3.2. CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE</b>	<b>73</b>
<b>3.3. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES ET CALORIMETRIQUES</b>	<b>74</b>
<b>3.4. CARACTERISATION DU RESIDU SOLIDE DE LA THERMOLYSE DE L'AB</b>	<b>76</b>
<b>4. CARACTERISATIONS DE L'HYDRAZINE BORANE</b>	<b>77</b>
<hr/>	
<b>4.1. CARACTERISATIONS STRUCTURALES</b>	<b>77</b>
4.1.1. RMN LIQUIDE <sup>1</sup> H	77
4.1.2. RMN <sup>1</sup> H DOSY	78
4.1.3. RMN LIQUIDE <sup>11</sup> B	80
4.1.4. RMN SOLIDE <sup>11</sup> B	81
4.1.5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	82
<b>4.2. CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE</b>	<b>83</b>
<b>4.3. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES ET CALORIMETRIQUES</b>	<b>84</b>
<b>4.4. CARACTERISATIONS DU RESIDU SOLIDE DE LA THERMOLYSE DE L'HB</b>	<b>87</b>
<b>5. DISCUSSION</b>	<b>90</b>
<hr/>	
5.1. AB	90
5.2. HB	93
<b>6. CONCLUSION</b>	<b>95</b>
<hr/>	
<b>-III- NANOCONFINEMENT DE NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> DANS DU CHARBON ACTIF POREUX</b>	<b>99</b>
<hr/>	
<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>101</b>
<hr/>	
<b>2. NANOCONFINEMENT DE L'AB DANS DU CA</b>	<b>102</b>
<hr/>	
2.1. PARTIE EXPERIMENTALE	102
2.2. CARACTERISATIONS TEXTURALES ET STRUCTURALES	104
2.2.1. MANOMETRIE D'ADSORPTION D'AZOTE	104
2.2.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	106

---

2.2.3. DIFFRACTION DES RAYONS X	107
2.3. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES	108
2.4. CARACTERISATIONS CALORIMETRIQUES	111
2.5. THERMOLYSES EN CONDITIONS ISOTHERMES	113
2.6. CARACTERISATIONS DU RESIDU SOLIDE	114
2.7. DISCUSSION	118
<b>3. IMPREGNATION DE AB DANS CA'</b>	<b>119</b>
3.1. PARTIE EXPERIMENTALE	119
3.2. CARACTERISATIONS TEXTURALES ET STRUCTURALES	120
3.2.1. MANOMETRIE D'ADSORPTION D'AZOTE	120
3.2.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	122
3.3. CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES	123
3.4. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES	124
3.5. DISCUSSION	126
<b>4. CONCLUSION</b>	<b>126</b>
<b>-IV- NANOCONFINEMENT DE NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> DANS DU NITRURE DE BORE POREUX</b>	<b>129</b>
1. INTRODUCTION	131
2. SYNTHESE DE LA BORAZINE	132
3. IMPREGNATION D'AB DANS LES NANOCAPSULES DE BN	134
3.1. SYNTHESE DES NANOCAPSULES BN AVANT (BN <sub>CAP</sub> ) ET APRES (BN <sub>BM</sub> ) BROYAGE MECANIQUE	134
3.2. SYNTHESE DES NANOCOMPOSITES BN <sub>BM</sub> @AB	135
3.3. CARACTERISATIONS TEXTURALES ET CRISTALLOGRAPHIQUES DES NANOCAPSULES BN <sub>CAP</sub>	136
3.3.1. CARACTERISATIONS STRUCTURALES	136
3.3.2. CARACTERISATIONS TEXTURALES	139
3.4. CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET TEXTURALES DES NANOCAPSULES BN <sub>BM</sub> ET NANOCOMPOSITES BN <sub>BM</sub> @AB	139
3.4.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION	140
3.4.2. MANOMETRIE D'ADSORPTION D'AZOTE	141
3.4.3. DIFFRACTION DES RAYONS X	142

---

3.4.4. CARACTERISATION THERMOGRAVIMETRIQUE	143
3.5. DISCUSSION	144
<b>4. ELABORATION ET CARACTERISATION DES MONOLITHES BN MESOPOREUX (<math>BN_{CA'}</math>)</b>	<b>145</b>
4.1. PROCEDE D'ELABORATION DE $BN_{CA'}$	146
4.1.1. SYNTHESE DU POLYBORAZYLENE (PB)	146
4.1.2. REPLICATION DU $CA'$	147
4.2. CARACTERISATIONS DE $BN_{CA'}$	149
4.2.1. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES	149
4.2.2. CARACTERISATION TEXTURALE	150
4.2.3. CARACTERISATION STRUCTURALE	151
<b>5. NANOCONFINEMENT DE L'AB DANS <math>BN_{CA'}</math></b>	<b>153</b>
5.1. PARTIE EXPERIMENTALE	153
5.2. CARACTERISATIONS	154
5.2.1. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES	154
<b>6. CONCLUSION</b>	<b>157</b>
<b>-V- CONCLUSION ET PERSPECTIVES GENERALES</b>	<b>159</b>
<b>1. CONCLUSION</b>	<b>161</b>
<b>2. PERSPECTIVES GENERALES</b>	<b>163</b>
2.1. MATERIAUX POREUX A BASE DE BN POUR LE STOCKAGE D' $H_2$	163
2.1.1. LE NITRURE DE BORE MICROPOREUX	163
2.1.2. LE NITRURE DE BORE A POROSITE HIERARCHISEE	165
2.2. REGENERATION DE L'AB	167
<b>REFERENCES</b>	<b>171</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>207</b>
<b>ANNEXES A:</b>	<b>209</b>
<b>ANNEXE B :</b>	<b>210</b>

<b>ANNEXE C :</b>	<b>211</b>
-------------------	------------

<b>ANNEXE D :</b>	<b>212</b>
-------------------	------------

<b>ANNEXE E :</b>	<b>213</b>
-------------------	------------



# **INTRODUCTION GENERALE**



Avec la découverte du feu, l'être humain a connu la chaleur, donc l'énergie. Cette découverte s'est faite par la combustion du bois, puis du charbon de bois. Il a fallu attendre les années 1850 pour voir les combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) émerger et devenir l'objet d'une utilisation industrielle à grande échelle. Cette transition s'est caractérisée par la révolution industrielle du 19<sup>ème</sup> siècle. Aujourd'hui, nous vivons une nouvelle transition : elle concerne particulièrement le domaine de l'énergie, qui, nous l'espérons, conduira à une nouvelle révolution industrielle.

La révolution industrielle du 19<sup>ème</sup> siècle a conduit à l'apparition de problèmes sans précédents impactant l'avenir de la planète et de l'humanité. L'intensification de l'activité anthropogénique s'est accompagnée de complications liées au réchauffement climatique (augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> notamment) et à la perspective de l'épuisement des ressources fossiles qui s'accroît par une augmentation significative de la demande mondiale (Figure 1).

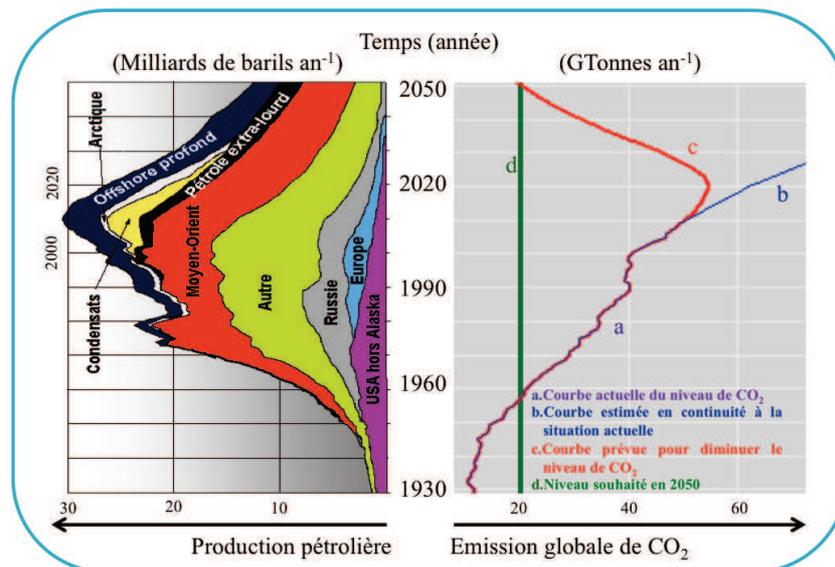


Figure 1. DIAGRAMME REPRESENTANT LA PRODUCTION PETROLIERE PREVISIONNELLE [ASPO 2008] ET L'EMISSION GLOBALE DE CO<sub>2</sub> [AIE 2013] JUSQU'A 2050.

L'Agence Internationale de l'Énergie (*International Agency for Energy*, [AIE 2011]) a estimé les réserves de combustibles fossiles. Celles-ci seraient de 40 ans pour le pétrole et de 60 ans pour les hydrocarbures gazeux. Il est également montré que la consommation mondiale d'énergie a augmenté de 40% entre 1990 et 2008. Ces chiffres montrent l'urgence de trouver des énergies alternatives qui peuvent limiter, voire remplacer, l'utilisation d'énergies fossiles.

Une des solutions alternatives est le dihydrogène [Crabtree 2004, Sartbaeva 2008, Schultz 2003]. C'est un composé avec une forte densité d'énergie massique, bien plus élevée que celle des combustibles actuels ( $120 \text{ MJ kg}^{-1} \text{ H}_2$  contre 50 et  $45 \text{ MJ kg}^{-1}$  pour le gaz naturel et l'essence respectivement). Cette densité énergétique peut être valorisée directement par combustion en présence d'oxygène ou indirectement par conversion électrochimique (ou combustion électrochimique, qui est basée sur l'oxydation de l'hydrogène) *via* une pile à combustible [Stevens 2000]. C'est cette seconde approche qui aujourd'hui mobilise le plus d'efforts en recherche et développement.

Toutefois, comme pour toute nouvelle technologie, le développement de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie, et donc le développement d'une économie basée sur l'hydrogène, se heurte à de nombreux problèmes scientifiques et techniques, qui sont liés à la production, le stockage, la distribution et l'utilisation (Figure 2).

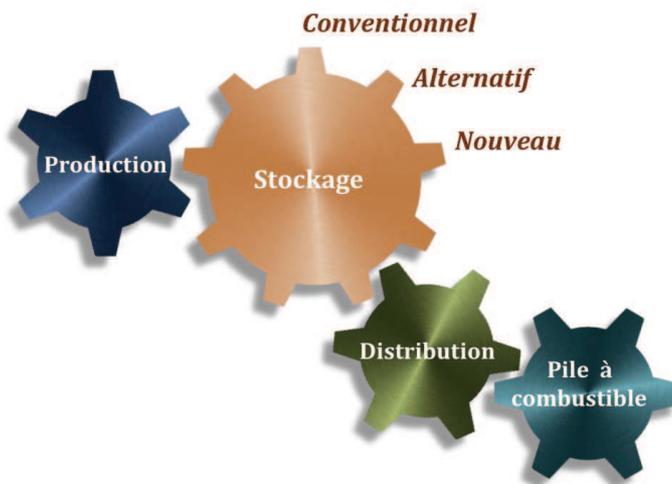


Figure 2. LES ROUAGES DE LA FUTURE ECONOMIE DE L'HYDROGENE.

A l'état naturel, l'hydrogène H n'existe qu'à l'état combiné. Il est lié par liaison covalente à d'autres atomes tels que le carbone (les hydrocarbures et biomasse<sup>1</sup>) et/ou l'oxygène (l'eau). L'hydrogène H<sub>2</sub> doit donc être produit à partir de ces différentes sources et de nombreuses méthodes de production sont aujourd'hui en développement ou à l'étude. Ces dernières peuvent être classées comme suit : méthodes thermiques comme le vaporeformage du gaz naturel ou la thermolyse/gazéification du charbon ou de la biomasse; méthodes

<sup>1</sup> La biomasse définit les résidus de matières organiques qui sont issues de la végétation sauvage et de cultures spécifiquement consacrées à des applications énergétiques (non-alimentaires).

électrochimiques comme la dissociation de l'eau par cycle thermochimique ou électrolyse (en conditions ambiantes ou à haute température); méthodes biologiques comme la photolyse de l'eau, la digestion anaérobie<sup>2</sup> et l'utilisation de microorganismes unicellulaires photosynthétiques [Granovskii 2007, Orecchini 2007, USDOE 2009a]. Tous ces procédés ne sont pas encore économiquement viables, mais la majorité d'entre eux peut être considérée comme des procédés « vert ».

Le dihydrogène est le gaz le plus léger et sa faible masse volumique ( $0.125 \text{ kg m}^{-3}$  [Hirsher 2010]) n'est pas sans compliquer son stockage. Comme tout gaz, le dihydrogène peut être stocké sous pression – c'est une méthode de stockage physique, dite aussi conventionnelle ou classique – dans des réservoirs résistants à plusieurs centaines de bars. D'après Schlapbach [2001], une voiture électrique a besoin d'un réservoir léger, sûr, et qui puisse contenir 4 kg de  $\text{H}_2$ . Or, pour stocker un tel volume à 200 bars, il faut un réservoir de volume interne de 225 L. Par conséquent, des réservoirs de plus haute pression (jusque 800 bars) ont été développés et le défi technologique concerne principalement les matériaux et les composites renforcés par des fibres de carbone en particulier, qui sont utilisées pour ces réservoirs. Cependant, cette technologie se heurte à des obstacles. Le dihydrogène n'est utilisable qu'à condition que la pression décroisse de 450 bars à 0 bar. Pour rendre cela possible, il est nécessaire d'utiliser des vannes de réduction de pression mais cela présente un risque considérable en plus du danger lié à la haute pression. Les recherches sont en cours pour sécuriser le système. Une autre stratégie de stockage physique est la cryogénie. À  $-253^\circ\text{C}$  et sous une pression de 1 bar, l'hydrogène peut être liquéfié, ce qui permet un gain considérable en volume (densité  $\text{H}_2(l) = 70.8 \text{ kg m}^{-3}$  [Hirsher 2010]). Cependant, les réservoirs à hydrogène liquide sont des systèmes ouverts pour prévenir la surpression de gaz, mais le transfert de chaleur à travers les parois du réservoir mène à la perte d'une grande quantité de  $\text{H}_2$  [Schlapbach 2001, Ritter 2003, Gupta 2009]. Une utilisation de réservoir à plus grand volume permet de réduire les pertes en gaz. Dans le domaine des navettes spatiales (*Space Shuttle* ou *Ariane* [Schlapbach 2001]), des réservoirs de refroidissement très bien isolés ont été créés et utilisés mais ce développement industriel est limité au niveau des applications spatiales et militaires. En 2006, nous avons vu émerger l'utilisation de cette technologie dans les automobiles, spécialement avec la compagnie BMW (*Bayerische Motoren Werke AG*) [Amaseder 2006], et elle tend à se démocratiser de nos jours.

---

<sup>2</sup> Fermentation de la biomasse par des bactéries

Ces dernières années, des solutions alternatives de stockage ont émergé (Figure 3).

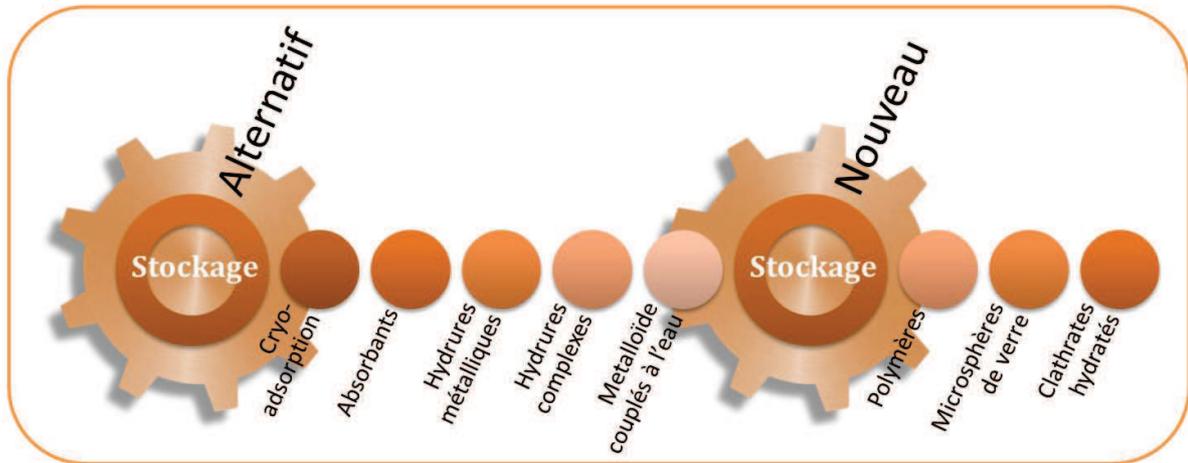


Figure 3. LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE: SOLUTIONS ALTERNATIVES ET NOUVELLES.

Nous pouvons citer, en premier lieu, les méthodes physiques. Par exemple, la cryo-adsorption consiste à adsorber (liaisons faibles  $2$  à  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Eberle 2009]) le dihydrogène à basse température ( $-196^\circ\text{C}$ ) sur la surface d'un matériau poreux à grande surface spécifique. Le charbon actif [Thomas 2007], les MOFs<sup>3</sup> (matériau d'ossature organométallique poreux) [Wong-Foy 2006], les zéolithes [Weitkamp 1999] ont été les premiers matériaux poreux à être étudiés. Plus récemment ont été proposées des alternatives comme les polymères à porosité intrinsèque [McKeown 2007], les microsphères de verre [Duret 1994] et les clathrates hydratés [Mao 2002, Eberle 2009]. En second lieu, les **méthodes dites chimiques** représentent une autre solution alternative de stockage de l'hydrogène. Elles sont basées sur la formation et la rupture de liaisons covalentes entre des molécules vecteurs et l'hydrogène sous forme hydrure ou proton. Nous pouvons citer comme exemples: les hydrures métalliques, les hydrures complexes, les **aminoboranes**, les amidures, les imidures, et l'eau couplée à un métalloïde comme l'aluminium [Eberle 2009]. Nous reviendrons plus loin sur cette problématique de stockage chimique puisque c'est dans ce cadre que s'inscrit le sujet de thèse. Le dihydrogène produit doit être stocké ou acheminé sous forme de gaz pour être stocké ultérieurement ce qui nécessite une stratégie de réseau. Toute une infrastructure spécifique au dihydrogène est en fait à concevoir. Un des facteurs clés du développement de l'économie de l'hydrogène est l'optimisation des coûts pour la mise en place de

<sup>3</sup> MOF ou Metal-organic framework.

l'infrastructure et de ces réseaux de distribution. Ceci est notamment important pour un développement de l'application automobile [USDOE 2005].

Le dernier rouage de l'économie de l'hydrogène (Figure 2) concerne la technologie « pile à combustible » (Figure 4).

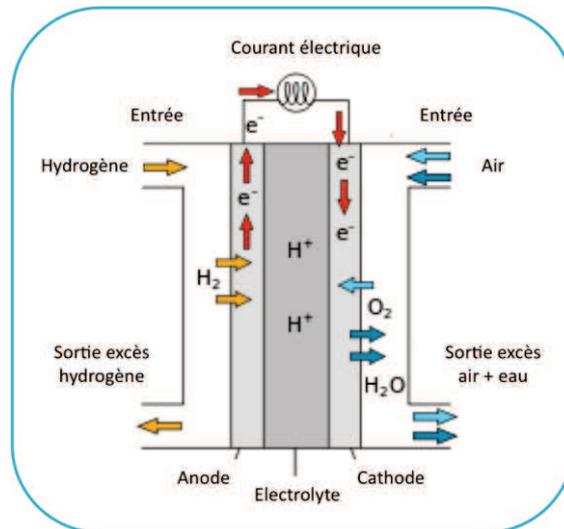


Figure 4. SCHEMA D'UNE PILE A COMBUSTIBLE [STEVENS 2000]

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit une énergie chimique en énergie électrique [Stevens 2000]. Son principe est basé sur la combustion électrochimique et contrôlée de deux réactifs, principalement H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur ( $\Delta H = 285 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [Dicko 2013]. À l'anode de la pile, H<sub>2</sub> est oxydé selon la demi-équation électronique suivante (Eq. 1.1):



À la cathode, O<sub>2</sub> est réduit en eau avec la participation des protons et des électrons issus de la réaction (1.1) :



Le bilan réactionnel est alors semblable à l'inverse de la réaction d'électrolyse de l'eau (Eq. 1.3) :



Dans la pile à combustible, les 2 électrodes sont séparées par un électrolyte et c'est la nature de l'électrolyte qui va définir le type de pile à combustible et sa température de fonctionnement [EG&G 2004]. Il y a donc des piles dites basse température (<600°C) et cette catégorie regroupe les piles alcalines (*Alkaline Fuel Cell*, AFC), les piles à membrane

échangeuse de protons (*Proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC) et les piles à acide phosphorique (*Phosphoric Acid Fuel Cell*, PAFC). Il y a les piles hautes températures (600-1000°C) que sont les piles à carbonates fondus (*Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC) et les piles à oxyde solide (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC).

Les marchés potentiels des piles à combustible apparaissent aujourd'hui multiples. Ils sont généralement classés en trois grandes familles d'applications : portables, stationnaires et transport [EG&G 2004]. Pour la première, l'intérêt se concentre sur les piles PEMFC du fait de basse température de fonctionnement et de leur technologie tout solide, alimentée soit directement en H<sub>2</sub>, soit en méthanol dans la version méthanol direct. Pour les applications stationnaires, l'intérêt est aussi porté sur les piles PEMFC même si d'autres technologies sont également utilisées comme la MCFC et la SOFC. Finalement, pour le transport, l'intérêt se divise en deux : en ce qui concerne les véhicules légers, c'est la pile PEMFC qui est la plus utilisée, tandis qu'au niveau des véhicules lourds, l'intérêt est également porté sur la SOFC.

De la précédente discussion, il ressort que **le stockage de l'hydrogène est un verrou technologique important** et que l'essor de la pile à combustible en est tributaire. Les technologies de stockage de l'hydrogène sont plus ou moins matures, mais les solutions alternatives énumérées ci-dessus sont encore au stade du laboratoire. Le défi est de les rendre viables pour une large gamme d'applications, des technologies stationnaires aux applications automobiles, via les appareils électriques mobiles et portables.

Il est donc attendu des systèmes de stockage qu'ils soient sûrs et efficaces, qu'ils permettent un stockage réversible ou à défaut que le cycle de l'hydrogène soit fermé par régénération, qu'ils présentent une température de déshydrogénation relativement faible (85°C pour les applications automobiles), une capacité de stockage en hydrogène de 5.5 % en masse (noté %m) et 40 g L<sup>-1</sup> (critères pour 2015) et, qu'ils aient un coût de stockage compétitif [USDOE 2009b]. Il est à préciser que les valeurs de capacité de stockage tiennent compte du système de stockage dans sa totalité. La capacité gravimétrique est donc à multiplier par un facteur 2 si l'on souhaite raisonner sur la seule base du matériau de stockage.

Dans ce contexte, le **stockage chimique à l'état solide** a montré des spécificités notables, et s'est particulièrement distingué au travers de matériaux capables de stocker jusqu'à 20%m d'hydrogène. Les matériaux à base de bore, qui ont fait l'objet d'une recherche intensive cette dernière décennie, en sont des exemples typiques [Moussa 2013]. En particulier, les **matériaux à base de bore et d'azote** comme l'**ammonia borane** ont suscité un grand intérêt.

Les matériaux pour le stockage chimique de l'hydrogène doivent proposer des performances bien spécifiques. Quatre d'entre elles, parmi les principales, sont listées ci-après :

- Capacités gravimétriques et volumétriques de stockage en hydrogène élevées : 9%<sub>m</sub> et 81 g L<sup>-1</sup> [Yang 2010] respectivement;
- Température et pression de désorption dans des conditions acceptables : intervalle de température entre 40 et 85°C et pression inférieure à 100 bars [USDOE 2009b] et suppression de coproduits gazeux pour une plus grande pureté de H<sub>2</sub> généré ;
- Cinétiques d'absorption et de désorption élevées [Eberle 2009, Hirscher 2010] ;
- Réversibilité du stockage (recyclage des sous-produits solides) [Schlapbach 2001].

Dans l'idéal, pour ce type de matériaux, on cherche à *i*) obtenir une température de déshydrogénation basse, *ii*) minimiser la présence de coproduits gazeux lors de la génération de H<sub>2</sub> qui sont nuisibles pour la pile à combustible, *iii*) ce que le stockage soit thermodynamiquement réversible [De Jongh 2010]. Au mieux, ces matériaux, par exemple l'ammonia borane, ne peuvent être régénérés qu'à partir du recyclage des sous-produits (résidu solide) de thermolyse (Figure 5) [Hausdorf 2008, Sutton 2011].

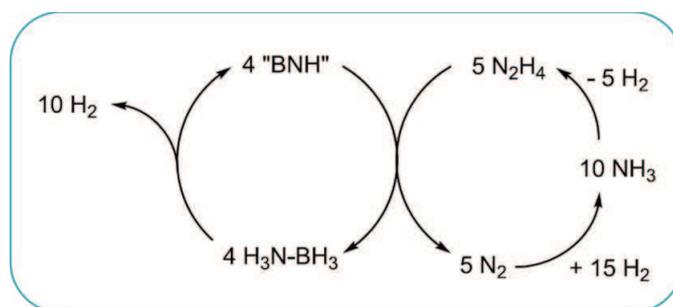


Figure 5. SCHEMA DU RECYCLAGE ENVISAGE PAR SUTTON *ET COLL.* [2011], AVEC 'BNH' REPRESENTANT LE POLYBORAZYLENE, UN POLYMERE ISSU DE LA THERMOLYSE DE L'AMMONIABORANE.

En dépit de l'inconvénient lié à l'irréversibilité du stockage par les hydrures de bore, nous nous sommes intéressés à l'ammonia borane pour le stockage chimique de l'hydrogène. L'étude proposée dans ce manuscrit a pour objectif de pallier en partie les inconvénients qui limitent le développement à plus grande échelle de l'ammonia borane. En particulier, nous nous sommes intéressés au **nanoconfinement** (infiltration) **de l'ammonia borane (AB, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) dans des matériaux hôtes poreux et/ou nanostructurés** pour former des hybrides **carbone/nitruure@hydrure** combinant de meilleures performances de stockage et de libération d'hydrogène.

Plus précisément, cette thèse a porté sur l'**élaboration de matériaux nanocomposites carbone@AB et nitrure de bore (BN)@AB** avec comme hydrure AB et comme matériaux hôtes, les carbones et nitrures de bore poreux. **Trois objectifs** ont été fixés durant la thèse. Le premier a été la **synthèse de AB mais aussi celle d'un dérivé, l'hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>)** et ce, afin d'améliorer les connaissances de ce type de matériaux. Le **second objectif** a visé l'optimisation du processus de **nanoconfinement** en utilisant un matériau hôte commercial et abondant comme **le charbon actif**. Le **troisième objectif** concernait la **synthèse de BN nanostructuré et son application comme matériau hôte pour le nanoconfinement d'AB**.

Ce manuscrit est donc structuré de la façon suivante. Le **premier chapitre** est consacré à l'**étude bibliographique** pour donner une vue complète de la littérature dédiée à l'ammoniorane pour le stockage chimique de l'hydrogène et du nitrure de bore poreux utilisé comme matériau hôte dans le présent manuscrit. Le **deuxième chapitre** présente les résultats obtenus pour la **synthèse de l'ammoniorane et de l'hydrazine borane**. Le troisième chapitre est consacré au **nanoconfinement de l'ammoniorane dans du charbon actif mésoporeux**. Dans le **quatrième chapitre**, nous nous sommes focalisés sur l'**élaboration de nitrure de bore nanostructuré pour une utilisation comme matériau hôte**. Une **conclusion générale** ainsi qu'une mise en **perspective** de nos travaux seront présentés en **fin de manuscrit**.





# **-I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



## 1. Introduction

Le stockage chimique à l'état solide de l'hydrogène s'est particulièrement distingué au travers de matériaux capables de stocker jusqu'à 20%<sub>m</sub> d'hydrogène, et plus spécifiquement de matériaux à base de bore et d'azote [Moussa 2013]. Ceux-ci tirent leur intérêt de la légèreté du bore (10.81 g mol<sup>-1</sup>), de la présence de 3 à 4 liaisons B–H, et de densités gravimétriques et volumétriques élevées en hydrogène. Comme exemples, nous pouvons citer le borohydure de lithium LiBH<sub>4</sub> et l'ammoniorborane NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, présentent respectivement des capacités gravimétriques et volumétriques de 18.5 et 19.5%<sub>m</sub>, et 122 et 146 g L<sup>-1</sup> [Fakioğlu 2004, Hamilton 2009]. En effet, les borohydrides stockent « chimiquement » jusqu'à 4 atomes d'hydrogène de type hydruure H<sup>δ-</sup> *via* des liaisons B–H et les amine-boranes sont constitués de 3 atomes d'hydruure H<sup>δ-</sup> et de 2 à 4 atomes d'hydrogène protiques H<sup>δ+</sup> *via* des liaisons N–H. Le défi est alors de récupérer 100% de l'hydrogène stocké sous la forme de H<sub>2</sub> dans des conditions modérées en température (<100°C) et en pression (<5 bars). Par ailleurs, l'atome d'hydruure H<sup>δ-</sup> de la liaison B–H offre un double avantage puisque cet atome est capable de réagir spontanément avec un autre de type protique H<sup>δ+</sup>. Avec l'eau, il y aura déshydrogénation par hydrolyse, alors qu'avec un alcool comme le méthanol, la déshydrogénation se fera par méthanolyse. Avec une liaison du type N–H, il y aura interaction H···H inter-/intra-moléculaires et déshydrogénation sous l'effet de l'augmentation de la température (thermolyse) [Staubitz 2010].

Pour cette étude, nous nous sommes intéressés spécialement à l'ammoniorborane (AB) et à sa décomposition thermolytique (=Thermolyse). Nous nous sommes en particulier fixés comme objectif de le déshydrogéner dans des conditions opératoires qui répondent aux critères fixés par le département américain de l'énergie [USDOE 2009b], à savoir une déshydrogénation à des températures inférieures à 100°C et sans formation de sous-produits gazeux indésirables. La tâche est néanmoins ardue, puisque la thermolyse d'AB souffre de plusieurs inconvénients qui seront détaillés dans les paragraphes suivants.

Notre étude bibliographique va s'articuler autour des différentes étapes de la décomposition thermolytique du complexe AB, sur la base du schéma proposé à la Figure 1.1.

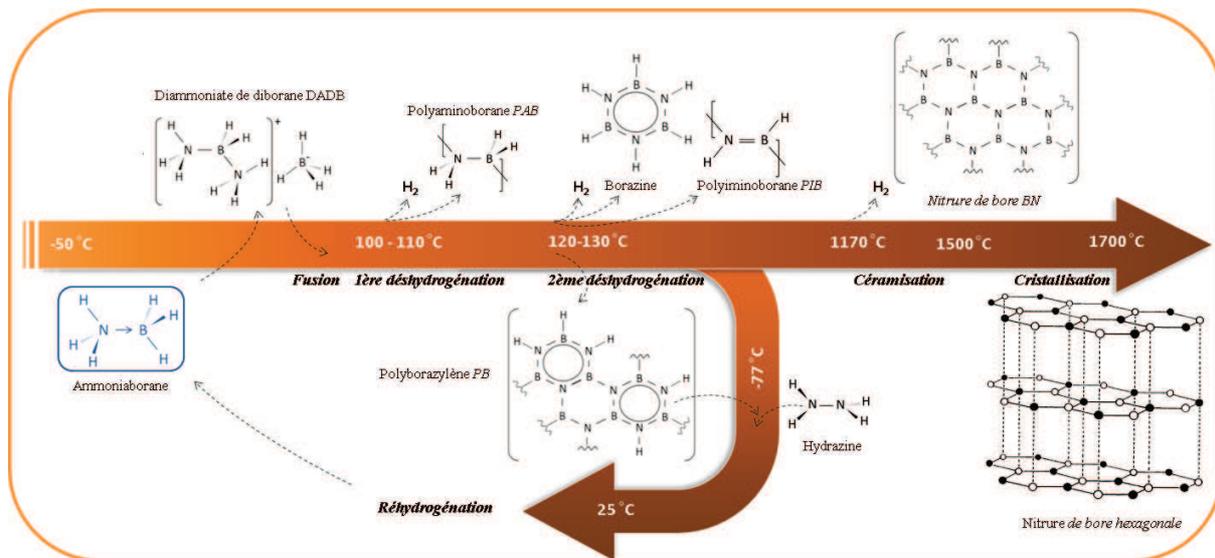


Figure 1.1. SCHEMATISATION DES RESULTATS DE DECOMPOSITION DE AB SUIVI PAR ATG : DE -50°C JUSQU'À CRISTALLISATION EN BN HEXAGONAL À 1700°C.

Nous proposons donc le plan de discussion suivant. Nous commençons avec un préambule axé sur les propriétés générales, les différentes synthèses du complexe AB ainsi que ses propriétés physico-chimiques. Nous aborderons par la suite, sa décomposition thermolytique dans l'intervalle entre 100 et 200°C et les procédés chimiques développés récemment pour sa régénération. La dispersion d'AB dans des matériaux poreux est la voie que nous avons envisagé d'explorer et de développer dans ce manuscrit. Parmi ces matériaux poreux, nous nous sommes en particulier focalisés sur l'étude du nitrure de bore hexagonal (BN). Dans ce cadre, nous avons consacré une partie basée sur les propriétés générales du BN et sur la méthode mise en œuvre pour l'élaborer sous forme de matériaux poreux pour être utiliser comme matériaux hôtes.

## 2. L'AMMONIABORANE

### 2.1. SYNTHÈSES

L'ammonia borane (ou amine-borane, borazane, AB) est un complexe de formule  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . Les premières tentatives pour le synthétiser ont échoué en raison de la formation du diammoniate de diborane [Burg 1937, Schlesinger 1938]. Ces premiers échecs ont été en fait interprétés comme la preuve que l'AB était instable [Schlesinger 1938]. Après pratiquement 20 ans d'incertitude, AB a été synthétisé la première fois en 1955 [Shore]. Le débat n'en était néanmoins pas terminé puisque des doutes subsistaient sur la nature de ce composé [Hughes

1956, Lippert 1956]. A cette époque, Parry *et coll.* [1958b, c] ont établi avec certitude la structure moléculaire du diammoniate de diborane (DADB), à savoir  $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+[\text{BH}_4]^-$ . Cependant, près de 30 ans plus tard, Hoon et Reynhardt [1983] démontrèrent par diffraction de rayons-X qu'une phase basse température d'AB pouvait être obtenue avec une structure cristalline orthorhombique de groupe d'espace  $Pmn2_1$ . Cette phase se transforme à  $-48.15^\circ\text{C}$  en une phase quadratique de groupe d'espace  $I4mm$  [Hoon 1983]. L'enthalpie de transition de phase  $\Delta_p H$  a été estimée à  $1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Wolf 1998].

La synthèse de AB a été décrite dans la littérature comme pouvant se faire selon 3 méthodes distinctes :

- Une métathèse ou double substitution de sels en faisant réagir  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br} \dots$ ) avec  $\text{MBH}_4$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Li} \dots$ ) dans des solvants appropriés comme le THF ou le dioxane [Ramashandran 2007] ;
- Une substitution suivant un échange acide-base de Lewis entre L dans  $\text{LBH}_3$  avec  $\text{NH}_3$  ( $\text{L} = \text{base forte comme } \text{BH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{O} \dots$ ) [Brown 1984] ;
- Une décomposition du diammoniate de diborane en AB dans un solvant organique comme le THF à basse température ( $-10^\circ\text{C}$ ) [Lingam 2012].

A basse température, typiquement en-dessous de  $-40^\circ\text{C}$ , AB peut exister sous une autre forme, plus riche en hydrogène, le borohydrure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  [Parry 1958a]. Ce dernier est en fait un complexe chimique le plus riche en hydrogène (24.3%*m*). Cependant, il est instable au-dessus de cette température et sa transformation conduit à du diammoniate de diborane DADB et du dihydrogène [Staubitz 2010].

## 2.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Depuis 2006, AB est le matériau à base de bore le plus étudié [Bluhm 2006, Denney 2006, Keaton 2007, Demirci 2011]. Il est même considéré comme le matériau de stockage chimique de l'hydrogène le plus attractif pour les raisons qui seront évoquées en détail dans les sections suivantes [Stowe 2007, Bowden 2007].

AB tire sa force de la faible masse molaire de l'élément bore ( $10.81 \text{ g mol}^{-1}$ ) qu'il contient dans sa structure chimique (Figure 1.2), de la présence de 3 liaisons B–H, et donc de densités

gravimétriques et volumétriques élevées en hydrogène, respectivement 19.5%*m* et 146 g L<sup>-1</sup> [Fakioğlu 2004, Hamilton 2009].

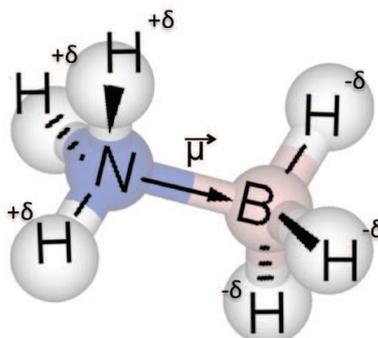
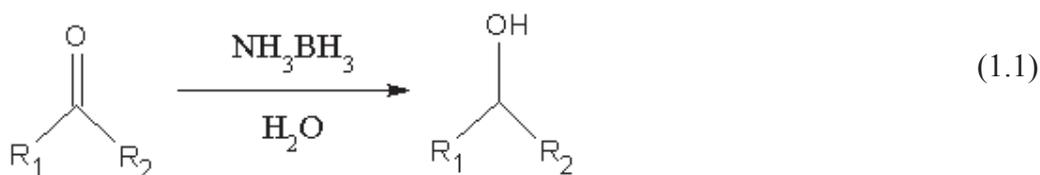


Figure 1.2. STRUCTURE MOLECULAIRE DE L'AMMONIABORANE.

AB est un solide blanc cristallin, facile à manipuler sous atmosphère anhydre et anaérobie [Welch 2006, Stephens 2007a, Peng 2008, Hamilton 2009]. Il s'agit d'un composé sans danger, stable dans les conditions ambiantes et celles précisées ci-avant. La liaison dative B–N est polaire [Hirscher 2010], avec un moment dipolaire  $\vec{\mu}$  de 4.88 D [Weaver 1958], ce qui confère à AB un caractère bivalent, acide-base de Lewis. L'existence d'un réseau  $H^{\delta+}\cdots H^{\delta-}$  dans AB explique sa stabilité [Mayer 1972], contrairement à son analogue carboné isoélectronique  $CH_3CH_3$ , qui est gazeux dans les conditions ambiantes. D'ailleurs, la décomposition thermolytique de AB commence en même temps que sa fusion et génère deux équivalents de  $H_2$  dans l'intervalle de températures entre 100 et 200°C [Hu 1978, Stephens 2007b].

Avant d'être considéré comme matériau de stockage de l'hydrogène, l'AB est depuis plus de 3 décennies, un excellent agent réducteur en chimie organique [Andrews 1980, Tripathi 2008, Rai 2011]. Les réactions organiques sont de types réduction de composés carbonyles (par exemple, Eq. 1.1), alkylation d'amine, réaction d'amines avec des groupements aldéhyde ou acétone.



Avec  $R_1 = \text{aryl, alkyl}$ ,  $R_2 = \text{H, aryl, alkyl, CO}_2\text{R, CH}_2\text{CO}_2\text{R}$  [Shi 2012].

AB est soluble dans différents solvants à température ambiante. Sa solubilité dans l'eau, l'éthanol, le THF, le diglyme ou le triglyme est élevée : elle est supérieure à 5%*m*. La solubilité dans l'eau est notamment de 25%*m* [Baumann 2005]. AB est par contre moyennement soluble dans les éthers anhydres et le dioxane (0.5-1%*m*) et faiblement soluble (<0.1%*m*) dans le toluène et le tétrachlorométhane<sup>4</sup> [Hirscher 2010].

Il est important de signaler que la stabilité de AB est fortement dépendante des conditions de stockage. AB est très stable quand il est stocké sous vide et à température ambiante. En revanche, il a été démontré que AB est relativement stable en solution aqueuse (eau déminéralisée) [Storozhenko 2005] : 0.5 à 1%*m* du matériau hydrolyse au bout de 24 h [Baumann 2005]. Cependant, un stockage sous air conduit à une évolution du matériau, avec une perte d'hydrogène progressive. Cette instabilité est induite par l'humidité de l'air [Shore 1955, 1958] mais aussi par le couple CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O [Chandra 2006]. En solution dans l'éther, AB se décompose rapidement avec dégagement d'hydrogène suite à l'ajout de petites quantités d'eau [Shore 1958]. Ceci met en avant son hydrolyse.

### 2.3. HYDROLYSE ET AUTRES PROCÉDES CHIMIQUES

L'hydrolyse consiste en une réaction entre un hydruure H<sup>δ-</sup> d'AB et un proton H<sup>δ+</sup> de l'eau pour libérer un équivalent de H<sub>2</sub> (Figure 1.3).

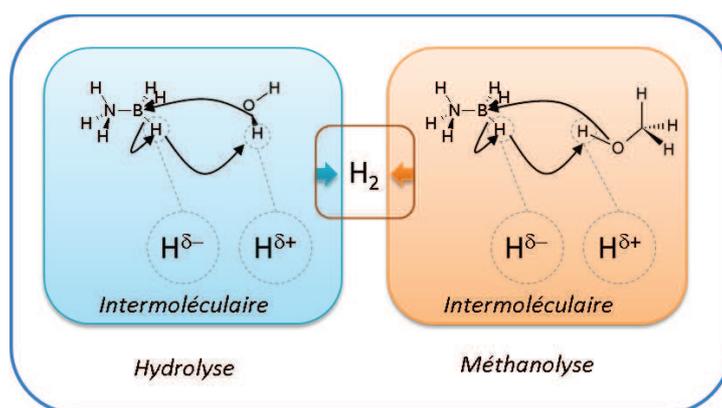
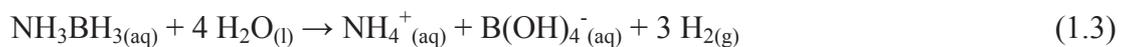
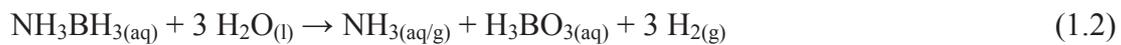


Figure 1.3. INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES ENTRE LES HYDROGENES H<sup>δ-</sup> DE AB ET H<sup>δ+</sup> DE L'EAU OU DU METHANOL.

<sup>4</sup> Tétrachlorure de carbone : CCl<sub>4</sub>.

Cette réaction est catalysée par les protons en solution pour une eau à  $\text{pH} < 7$ . Dans une solution aqueuse à  $\text{pH} > 7$  [Lu 2012], AB ne peut s'hydrolyser qu'en présence d'un catalyseur métallique (hétérogène) dans les conditions ambiantes [Rakap 2010, Rachiero 2011, Yousef 2012].

Selon le  $\text{pH}$  de la solution d'hydrolyse, deux produits de réaction peuvent être formés : soit l'acide borique  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Eq. 1.2), soit l'anion tétrahydroxyborate  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  (Eq. 1.3), sachant que le  $\text{pK}_a$  du couple constitué par ces deux espèces est de 9.2 [Hannauer 2011] :



Ces 2 équations peuvent être généralisées par la suivante :

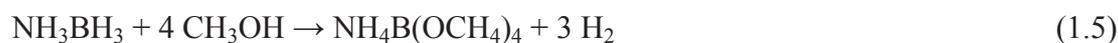


La catalyse de l'hydrolyse de AB a été largement étudiée depuis 2006 [Umegaki 2009, Jiang 2011]. La capacité gravimétrique absolue du couple  $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-2H}_2\text{O}$  est de 15.0% $\text{m}$ . Cependant, 3  $\text{H}^{\delta+}$  du groupement  $\text{NH}_3$  ne peuvent pas être récupérés dans les conditions de l'hydrolyse et donc la capacité effective n'est que de 9.0% $\text{m}$ . En outre, les borates sont hydratés dans les conditions d'hydrolyse (valeur « x » dans l'Eq. 1.4) [Demirci 2010], ce qui nécessite donc un excès d'eau. Ainsi, une capacité de seulement 7.8% $\text{m}$   $\text{H}_2$  a été mise en évidence au laboratoire [Demirci 2010]. Il s'agit de la capacité la plus élevée jamais reportée.

L'inconvénient majeur avec la réaction d'hydrolyse d'AB est le dégagement d'ammoniac. Ce gaz est connu pour être un poison pour les piles à combustible [Ramachandran 2007, Diwan 2008, Brokman 2010]. Il est thermodynamiquement impossible de le décomposer en  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  dans les conditions de l'hydrolyse. Une solution pourrait être d'utiliser une membrane microporeuse de séparation de gaz, mais cette approche a trois inconvénients. Tout d'abord, elle complique le stockage qui est déjà assez complexe en lui-même. Ensuite, ceci a un impact négatif sur la capacité gravimétrique effective de stockage en hydrogène du système pris dans son ensemble. Enfin, cette approche augmente nécessairement le coût global de la technologie.

L'hydrolyse de AB est en fait en concurrence avec l'hydrolyse du borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$ . Avec ce dernier, les problématiques citées ci-dessus sont moins sévères ( $\text{H}_2$  pur, capacités effectives autour de 7%<sub>m</sub>, borate unique). Ainsi, le borohydrure de sodium a de meilleures perspectives d'application que l'AB à travers cette réaction [Hirsher 2010, Demirci 2010].

La production de  $\text{H}_2$  à partir d'AB se fait préférentiellement à travers d'autres types de réaction. Il a par exemple été proposé la déshydrogénation par méthanolyse de AB (Figure 1.3) selon l'équation 1.5 [Lo 2007, Ramachandran 2007]:



Selon le catalyseur utilisé, la réaction de méthanolyse peut même s'effectuer au-dessous de  $0^\circ\text{C}$ , satisfaisant ainsi aux applications dans le froid [Lo 2007]. Plus important encore, le produit de la méthanolyse,  $\text{NH}_4\text{B}(\text{OCH}_3)_4$ , peut être reconverti en AB par réaction avec  $\text{LiAlH}_4$  en présence de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [Ramachandran 2007]. Les catalyseurs jusqu'à présent testés pour accélérer la méthanolyse de AB sont des sels métalliques ( $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ) ou des nanoparticules bimétalliques comme le  $\text{CoPd}$  [Sun 2012].

Nous pouvons ici noter que deux autres procédés de déshydrogénation ont été proposés :

- Hydrothermolyse ou hydrolyse à température élevée ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) [Diwan 2008, 2011].
- Oxydation de l'aluminium en présence d'eau, qui fournit de la chaleur pour la déshydrogénation de l'AB ; dans ce processus, il y a un dégagement supplémentaire de  $\text{H}_2$  grâce à l'eau [Diwan 2010].

Cependant, **la thermolyse de AB est le moyen est le plus efficace pour produire de l'hydrogène.**

### 3. THERMOLYSE DE AB ENTRE 100 ET 200°C

#### 3.1. AB BRUT

L'atome d'hydrogène hydrure ( $\text{H}^{\delta-}$ ) porté par la liaison B–H de AB est en interaction inter- et intra-moléculaire avec un atome d'hydrogène protique ( $\text{H}^{\delta+}$ ) porté par une liaison N–H. Le

matériau déshydrogène spontanément au cours de l'augmentation de la température : c'est la **thermolyse de AB** (Figure 1.4).

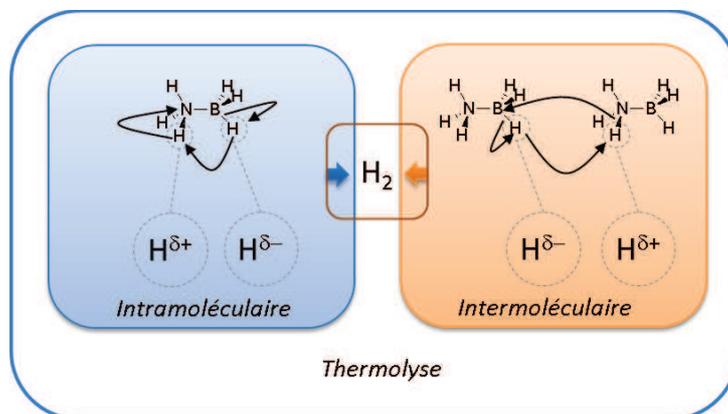


Figure 1.4. INTERACTIONS INTER- ET INTRA-MOLECULAIRES ENTRE LES HYDROGENES  $H^{\delta-}$  ET  $H^{\delta+}$ .

Par suivi *in situ* en Résonance Magnétique Nucléaire de l'atome de  $^{11}\text{B}$  à rotation à l'angle magique (RMN MAS  $^{11}\text{B}$ ), Stowe *et coll.* [2007] ont proposé un mécanisme réactionnel pour expliquer la déstabilisation de AB sous un chauffage jusqu'à  $100^\circ\text{C}$ . L'AB passe par trois étapes : l'**induction** où il y a une faible déshydrogénation et la formation d'une nouvelle phase mobile d'AB; la **nucléation** avec formation du DADB issu de la phase mobile d'AB – à ce stade, la formation d'autres dimères (linéaire  $\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$  et cyclique  $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_2$ ) ont été aussi reportés; la troisième est la **croissance** où il y a réaction entre un DADB formé et un AB, ce qui a pour effet d'initier la décomposition du borane et la libération de  $\text{H}_2$ . Ces 3 étapes se succèdent jusqu'à  $100^\circ\text{C}$ , température aux environs de laquelle il y a fusion de AB.

AB commence sa décomposition thermolytique en même temps que sa fusion. L'hydruure libère 2 équivalents de  $\text{H}_2$  sur l'intervalle de températures entre  $100$  et  $200^\circ\text{C}$  (Figure 1.4) [Hu 1978, Stephens 2007a] :



Pour illustrer, nous pouvons citer les travaux de Baumann *et coll.* en 2005 qui ont montré que la décomposition ou la fusion de AB sont contrôlées cinétiquement [Wolf 2000, Baitalow

<sup>5</sup> Les valeurs de  $\Delta H$  pour les équations 1.6 et 1.7 ont été calculées à  $25^\circ\text{C}$  [Wang 2012].

2002]. Ces auteurs ont étudié cette réaction par analyse thermogravimétrique et calorimétrie. La première observation qui a été faite est que les résultats obtenus sont fortement dépendants de la rampe de température appliquée. Par exemple, à une vitesse inférieure à  $0.1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , la première décomposition se produit en-dessous du point de fusion,  $112^{\circ}\text{C}$ . Avec une rampe plus importante, il y a alors chevauchement des signaux de la décomposition et de la fusion. Il est néanmoins possible de déshydrogéner l'AB à des températures inférieures à la température de fusion en conditions isothermes ( $70\text{-}90^{\circ}\text{C}$ ), la cinétique de décomposition étant fonction de la température appliquée [Wolf 2000]. Il se forme alors une poudre blanche supposée être du polyaminoborane  $-\text{[BH}_2\text{NH}_2\text{]}_n-$  [Komm 1983, Wolf 2000] même si la structure exacte est sujet à controverse. En effet, les tentatives visant à déterminer la distribution de masse moléculaire de ces polymères ont échoué en raison de leur faible solubilité dans nombre de solvants organiques [Pusatcioglu 1977, Komm 1983].

La deuxième décomposition de AB se produit à des températures supérieures à  $130^{\circ}\text{C}$  [Wolf 2000, Baitalow 2002]. Jusqu'à 13%*m* de  $\text{H}_2$  peuvent être libérés dans l'intervalle  $130\text{-}180^{\circ}\text{C}$ . En fait, la décomposition conduit aussi à la formation de produits indésirables tels que la borazine ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ) par déshydrocouplage de 3 AB (trimérisation cyclique) et le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) [Wang 2008, Demirci 2011]. A l'issue de cette décomposition, un résidu solide blanc amorphe est récupéré à  $200^{\circ}\text{C}$ . C'est un mélange complexe constitué de polyaminoborane, polyiminoborane, polyborazylène, et/ou de composés réticulés à base de bore et d'azote [Sit 1987, Baitalow 2002, Baumann 2005]. La composition exacte de ce résidu est encore peu connue [Staubitz 2010].

La libération du troisième équivalent de  $\text{H}_2$  nécessite des températures bien plus élevées ( $> 900^{\circ}\text{C}$ ) :



La plus haute densité gravimétrique en hydrogène qui peut être attendue dans des conditions acceptables n'est donc que de 13%*m*. Cette 3<sup>ème</sup> décomposition (Eq. 1.8) conduit à la formation de nitrure de bore (BN). Des analyses par spectroscopie Infrarouge (IR) ont montré qu'avec l'augmentation de la température, les bandes attribuées aux liaisons B-H et puis

<sup>6</sup> La valeur de  $\Delta H$  pour l'équation 1.8 a été calculée à  $25^{\circ}\text{C}$  [Stephens 2007a].

celles des liaisons N–H disparaissent [Hess 2009]. À 900°C, la conversion en BN amorphe est complète [Khvostov 2000]. Cependant, dans une étude plus récente, Frueh *et coll.* [2011] ont proposé des températures supérieures à 1000°C pour la libération du troisième équivalent de H<sub>2</sub>, spécialement entre 1170 et 1485°C (Figure 1.5) [Frueh 2011].

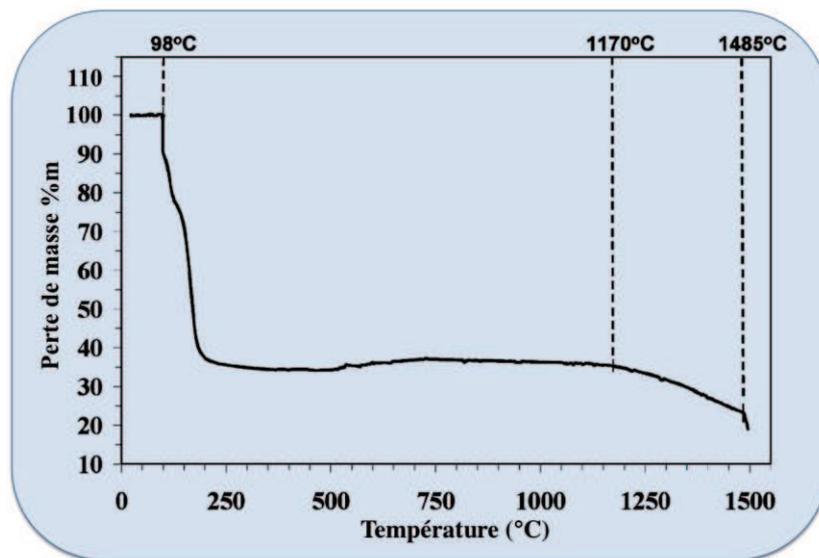


Figure 1.5. COURBE ATG DE LA DECOMPOSITIONS THERMOLYTIQUE DE AB [FRUEH 2011].

La réaction de thermolyse de AB souffre de plusieurs inconvénients dans le cadre de l'étude. Nous allons citer les plus critiques:

- i. La déshydrogénation se produit à des températures élevées ( $> 100^{\circ}\text{C}$ ) ;
- ii. Le temps d'induction à  $80^{\circ}\text{C}$  (température de fonctionnement des piles à combustibles) est long (200 min) [Bowden 2006]. La cinétique de génération d'hydrogène est 160 fois plus faible ( $1.25 \times 10^{-4} \text{ g s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ) que celle attendue par le département américain de l'énergie ( $2 \times 10^{-2} \text{ g s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ) [Shrestha 2009] ;
- iii. L'hydrogène libéré n'est pas pur à cause de la formation de produits volatils indésirables comme la borazine et l'ammoniac [Davis 2009].

Nous pouvons y ajouter les problèmes liés à la régénération de AB à partir du résidu solide de thermolyse, et donc la difficulté de fermer le cycle de l'hydrogène avec ce matériau [Hausdorf 2008, Sutton 2011]. Cependant, bien que la composition du résidu solide soit complexe (mélange de polyaminoborane, polyiminoborane, et polyborazylène) [Mayer 1972, Hu 1978, Sit 1987, Stephens 2007b, Staubitz 2010, Hamilton 2009], la régénération de AB a été étudiée

en utilisant un seul de ces polymères, le polyborazylène. Cela a permis d'avancer dans le domaine mais aussi de poser un nouvel objectif pour les stratégies de déshydrogénation de AB: déshydrogéner AB de façon à générer du H<sub>2</sub> pur tout en conduisant à la formation d'un résidu pur, idéalement du polyborazylène [Demirci 2011].

Le polyborazylène est le produit prédominant généré suite à la déshydrogénation de AB en présence de catalyseurs métalliques [Keaton 2007] (Figure 1.1). Il a donc été choisi par Davis *et coll.* [Davis 2009] pour reformer du NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> selon un procédé en une seule étape impliquant le benzènedithiol et l'hydru de tributylétain comme agents réducteurs (Figure 1.6). Cette tentative a été fructueuse puisqu'un rendement global de 67% a été obtenu.

Plus récemment, Sutton *et coll.* [Sutton 2011] ont régénéré AB dans des conditions plus douces et selon un schéma réactionnel moins complexe. Le polyborazylène est réduit par de l'hydrazine N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en milieu NH<sub>3</sub> liquide. Une séquence en température est appliquée : - 77°C, puis 40°C pendant 24 h, enfin -77°C (Figure 1.6). C'est ainsi que AB a été régénéré avec un rendement de 92%. Depuis, ce processus a été appliqué dans différentes études, montrant la facilité de mise en œuvre et l'efficacité du procédé [Reller 2012, Tang 2013].

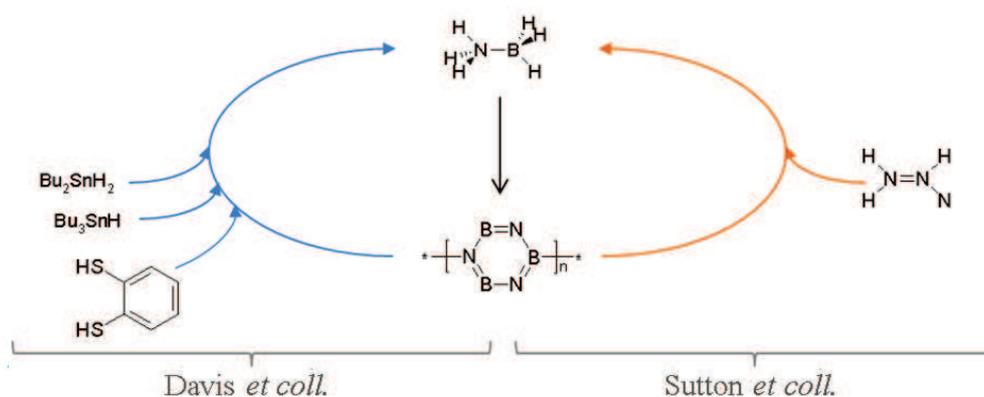


Figure 1.6. REGENERATION DE L'AMMONIABORANE A PARTIR DU POLYBORAZYLENE SELON DAVIS *ET COLL.* [2009] ET SUTTON *ET COLL.* [2011].

### 3.2. STRATEGIES DE DESTABILISATION DE AB

La majorité des travaux récents sur AB ont pour objectif d'abaisser la température de déshydrogénation tout en améliorant la pureté de H<sub>2</sub>. Pour ce faire, diverses stratégies ont été adoptées (Figure 1.7) et beaucoup de progrès ont été réalisés [Stephens 2007a, Wang 2008, Hamilton 2009, Mandal 2009].

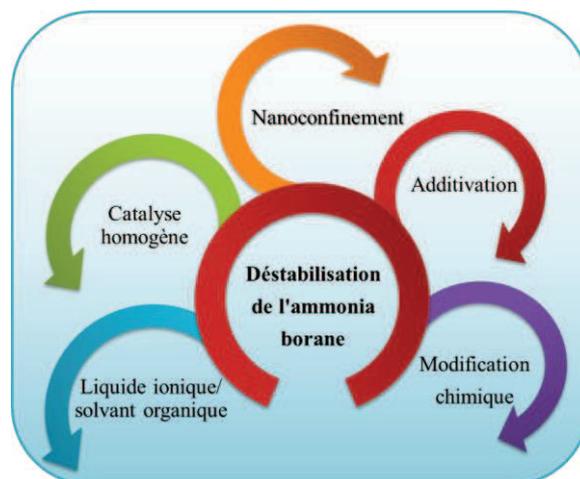


Figure 1.7. STRATEGIES DE DESTABILISATION DE AB.

Les stratégies en question sont au nombre de 5 et sont discutées ci-après :

- Dispersion ou solubilisation d'AB dans un liquide ionique [Himmelberger 2009, Ahluwalia 2011] ou dans un solvant organique (THF) [Wang 1988];
- Ajout d'un catalyseur métallique homogène aux précédentes solutions (déshydrocouplage catalytique) [Clark 2006, Cheng 2007, Jaska 2001, 2003] ;
- Ajout ou insertion d'additif chimique à l'état solide (par exemple, sel métallique ou sel d'ammonium) dans le réseau cristallin d'AB [De Benedetto 2006, Heldebrant 2008] ;
- Modification chimique d'AB pour l'élaboration de dérivés comme les amidoboranes  $MNH_2BH_3$  avec M un métal alcalin [Diyabalanage 2007, Xiong 2008] ;
- Nanoconfinement ou imprégnation dans la porosité ouverte de matériaux micro-, méso- et/ou macro-poreux [Gutowska 2005].

Avec la première stratégie, la déshydrogénation du borane se fait à des températures proches de l'ambiante [Bluhm 2006, Himmelberger 2009, Ahluwalia 2011]. Une autre caractéristique intéressante à noter est que le résidu solide formé est du polyborazylène d'assez bonne pureté [Himmelberger 2009], ce qui est préférable du point de vue de la régénération du borane [Sutton 2011]. D'autre part, avec un solvant organique comme le monoglyme (0.14 M), la dispersion a aussi un effet positif sur la cinétique de libération de  $H_2$ . Il a été observé 0.05 équivalent de  $H_2$  libérés à  $60^\circ C$  après 24 h [Stephens 2007].

Pour améliorer encore ces précédentes performances, l'incorporation d'un catalyseur homogène a été proposée [Jaska 2003, Denney 2006]. Par exemple, AB dispersé dans du

tétraglyme en présence de catalyseurs complexes à base de Pd (II) comme le  $[\text{Pd}(\text{allyl})][\text{BF}_4]$ , est capable de dégager 2 équivalents de  $\text{H}_2$  en moins d'une minute à  $25^\circ\text{C}$  [Kim 2010]. Or, sans catalyseur, AB dégage  $\sim 1.2$  équivalent de  $\text{H}_2$  sur 6 h à  $70^\circ\text{C}$  [Himmelberger 2009].

La troisième stratégie est l'ajout d'un additif chimique, dopant ou catalyseur hétérogène dans le réseau cristallin de AB. Parmi les additifs étudiés, nous pouvons citer les métaux [Cheng 2007], les chlorures [Chiriack 2011], les hydrures [Kang 2008, 2012], les borohydrures [Wu 2010] et les amidures [Chua 2009]. He *et coll.* [2011] ont montré par exemple que l'addition de 2 mol% de  $\text{FeCl}_3$  dans  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  accélère la vitesse de génération de  $\text{H}_2$  par un facteur d'environ 6 à  $60^\circ\text{C}$ . Kalidindi *et coll.* [2009b] et Toche *et coll.* [2012] ont montré que  $\text{CuCl}_2$  est également un additif efficace. En fait, l'utilisation de la plupart des additifs a été très utile vis-à-vis de la diminution de la température de déshydrogénation et l'accélération de la cinétique de libération du  $\text{H}_2$ . L'additif chimique réduit, voir supprime, la période d'induction en déstabilisant le réseau intermoléculaire  $\text{H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}$  de AB [Heldebrant 2008].

La quatrième stratégie est la modification chimique [Chua 2009]. Elle consiste à remplacer un proton  $\text{H}^{\delta+}$  du groupe  $\text{NH}_3$  par un métal cationique du groupe des métaux alcalins ou alcalino-terreux ( $\text{M}^+$  ou  $\text{M}^{2+}$ ) pour élaborer un amidoborane  $\text{MNH}_2\text{BH}_3$  ou  $\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ . Cette substitution de  $\text{H}^{\delta+}$  par un élément électrodonneur fort ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Li}^+$ ) déstabilise le réseau intermoléculaire  $\text{H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}$  de AB à travers des effets stériques (géométriques), électroniques, et/ou de dopage. En plus, le métal cationique assiste au transfert d'hydrure via la formation d'une liaison Métal-H [Kim 2010], et la réactivité intramoléculaire est donc favorisée. Le premier amidoborane rapporté est l'amidoborane de calcium  $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$  (10% $\text{m H}_2$ ) [Diyabalanage 2007]. Il est synthétisé par réaction de AB avec  $\text{CaH}_2$  en suspension dans le THF dans les conditions ambiantes. Xiong *et coll.* [2008] ont rapporté la mécanosynthèse de  $\text{LiNH}_2\text{BH}_3$  (13.6% $\text{m H}$ ) et  $\text{NaNH}_2\text{BH}_3$  (9.5% $\text{m H}$ ), à partir de  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  et  $\text{LiH}$  ou  $\text{NaH}$ . Ces 2 amidoboranes sont isostructuraux, cristallisent dans les conditions ambiantes suivant une structure orthorhombique avec un groupe d'espace *Pbca*, et déshydrogènt à des températures beaucoup plus basses que AB, sans émission de borazine. Ils libèrent respectivement  $\sim 10.9$  et 7.5% $\text{m H}$  vers  $90^\circ\text{C}$ , et il y a formation d'un polymère à base de  $-\text{[LiNBH]}-$  et de  $-\text{[NaNBH]}-$ . Des traces d'ammoniac ont été néanmoins détectées dans une autre étude [Fijałkowski 2009]. Depuis ces premiers travaux, plusieurs autres amidoboranes ont été proposés: par exemple,  $\text{KNH}_2\text{BH}_3$  [Diyabalanage 2010],  $\text{Sr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$  [Zhang Q

2010],  $Y(NH_2BH_3)_3$  [Genova 2010],  $Na[Li(NH_2BH_3)_2]$  [Fijałkowski 2011],  $Na_2Mg(NH_2BH_3)_4$  [Wu 2010], et  $NaMg(NH_2BH_3)_3$  [Kang 2011].

Le **nanoconfinement** est la dernière stratégie, et celle-ci est discutée dans la section suivante.

## 4. NANOCONFINEMENT

Les propriétés physico-chimiques des matériaux changent dès qu'une de leurs dimensions est réduite à l'échelle du nanomètre. Un exemple typique est l'or, qui passe de la couleur métallique dorée à l'échelle macroscopique à une couleur rouge pour des nanoparticules de 10-20 nm. En outre, ces dernières présentent une température de fusion plus basse et elles sont plus actives en catalyse hétérogène [Roduner 2006].

Dans le domaine du stockage de l'hydrogène, le nanoconfinement de AB dans des structures poreuses pour obtenir des particules de dimensions nanométriques a un effet positif sur la déshydrogénation (température de début de réaction, cinétique et thermodynamique de désorption, pureté de l'hydrogène généré). Cet effet s'explique par des interactions intermoléculaires  $H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$  et une diffusion de l'hydrogène à plus petite échelle (nano- vs. micro-métrique) dans les 3 dimensions, ce qui favorise alors les réactions intramoléculaires. Outre la silice mésoporeuse SBA15 [Gutowska 2005], plusieurs matériaux poreux hôtes ont été testés : carbone mésoporeux type CMK3 [Li L 2009], polymère à porosité intrinsèque comme le polyacrylate [Zhao 2009], Mg-MOF<sup>7</sup> [Srinivas 2012], et zéolite X [Gangal 2012]. A savoir que les matériaux poreux se différencient selon la taille des pores qui les constituent : d'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), qui qualifie de microporeux un matériau dont le diamètre des pores ( $d_p$ ) est inférieur à 2 nm, macroporeux si  $d_p > 50$  nm, et mésoporeux si  $2 < d_p < 50$  nm [Everett 1972].

Pour le choix des matériaux poreux, il y a plusieurs exigences spécifiques [de Jongh 2010]:

- Légèreté, ne pas sacrifier les capacités gravimétriques de stockage du composé final;
- Grande porosité (surface spécifique et volume poreux relativement élevés);
- Inertie vis-à-vis des hydrures, donc d'AB;

---

<sup>7</sup> Mg-MOF-74 : matériau d'ossature organométallique poreux avec sites actifs à base de magnésium.

- Coût global faible;
- Abondance dans la nature et renouvelable.

L'utilisation de matériaux poreux pour le nanoconfinement a été très étudiée pour le borohydrure de lithium  $\text{LiBH}_4$ . Gross *et coll.* [2008] ont travaillé sur son imprégnation dans des matrices nanoporeuses de carbone. En comparaison avec le borohydrure non confiné, la cinétique de déshydrogénation a été améliorée d'un facteur  $\sim 50$  et l'énergie d'activation de sa décomposition a été diminuée de  $146 \text{ kJ mol}^{-1}$  à  $103 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ces effets bénéfiques ont été accompagnés d'une baisse de la température de déshydrogénation d'environ  $75^\circ\text{C}$ . Un meilleur résultat a été rapporté par Fang *et coll.* [2008], avec une diminution de  $150^\circ\text{C}$  pour un composite charbon actif@ $\text{LiBH}_4$ . Ngene *et coll.* [2010] et Brun *et coll.* [2010] ont expliqué l'amélioration des performances du  $\text{LiBH}_4$  nanoconfiné dans du carbone méso- et micro-poreux par la prédominance d'une phase amorphe de l'hydruure favorisant la déstabilisation et la déshydrogénation à des températures plus faibles.

Concernant AB, les premiers travaux datent de 2005. Gutowska *et coll.* [2005] ont démontré la faisabilité du nanoconfinement en utilisant la silice mésoporeuse SBA15 d'une surface spécifique d'environ  $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et de structure poreuse ordonnée (canaux hexagonaux) (Figure 1.8).

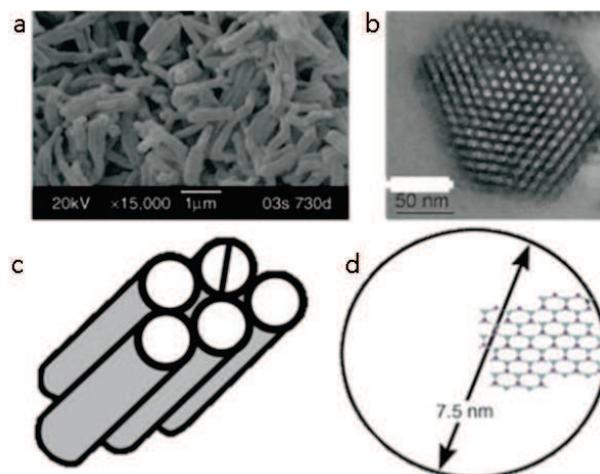


Figure 1.8. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE SBA15@AB, a) IMAGE MEB DE LA SILICE MESOPOREUSE, b) IMAGE TEM EN COUPE TRANSVERSALE DE SBA15 MONTRANT LES CANAUX DE PORES, c) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES CANAUX PARALLELES DANS LE SBA15 AVEC UN DIAMETRE DES PORES DE 7.5 NM; d) REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN RESEAU AB LIE PAR DES LIAISONS HYDROGENE DANS LA SECTION TRANSVERSALE D'UN SEUL PORE [GUTOWSKA 2005].

Une quantité de AB (dissoute au préalable dans du méthanol) a été imprégnée à l'intérieur du SBA15 par phénomène de capillarité de sorte à avoir un rapport massique 1:1 pour SBA15@AB. L'imprégnation a conduit à une diminution de la température, avec  $\sim 93^\circ\text{C}$  pour le composite. Ceci s'est accompagné d'une suppression de la formation de borazine, d'une réduction de l'enthalpie de décomposition avec  $-1 \text{ kJ mol}^{-1}$  contre  $-21 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour l'AB brut [Wolf 2000] et d'une baisse de la barrière d'activation de dégagement de  $\text{H}_2$  avec  $67 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  contre  $184 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour l'AB brut [Gutowska 2005].

La déstabilisation de l'AB nanoconfiné est généralement expliquée par deux phénomènes. Le premier est l'effet pur de nanoconfinement de l'hydrure avec pour conséquence des interactions intermoléculaires  $\text{H}^{\delta+} \cdots \text{H}^{\delta-}$  à l'échelle nanométrique. Le second phénomène est associé à l'interaction en surface entre des  $\text{H}^{\delta-}$  du groupement  $\text{BH}_3$  de AB et des  $\text{H}^{\delta+}$  appartenant à des groupes hydroxyle ( $-\text{O}-\text{H}$ ) que l'on trouve généralement sur la surface des matériaux carbonés ou à base d'oxyde. Ces interactions acido-basiques améliorent la libération de  $\text{H}_2$ , mais conduisent généralement à un matériau instable dans les conditions ambiantes (Feaver 2007, Si 2011, Zhang 2011, Srinivas 2012). Des exemples sont donnés dans le Tableau 1.1 où sont aussi résumés 8 ans de recherche dans le domaine. Ce tableau est le support de la discussion proposée ci-après.

TABLEAU 1.1 : RECAPITULATIF DU PARCOURS DE RECHERCHE DANS LE DOMAINE DU NANOCONFINEMENT DE L'AMMONIABORANE.

	Méthode d'imprégnation	Rapport massique AB:Poreux	T °C dégagement du 1 <sup>er</sup> équiv. H <sub>2</sub>	Suppression de gaz secondaires B <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> \ B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> \ NH <sub>3</sub>			ΔH (kJ mol <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	Conditions isothermes t <sub>1/2</sub> (min)	Références
AB brut	-	100 : 0	114	-	-	-	-21	184	290 à 80 °C 125 à 90 °C	Wolf 2000 Gutowska 2005
SBA15@AB	Sol:CH <sub>3</sub> OH	50 : 50	-	+	-	-	-1	67	~10 à 80 °C	Gutowska 2005
CC@AB	Sol:THF	40:60	90	+	-	-	-120	-	-	Sepheri 2007
PMMA@AB	Sol: CH <sub>3</sub> CN+ CH <sub>3</sub> OH	20:80 / 45:55	70 / 81	+	+	>90°C	-4	-	-	Zhao 2009
Li-CMK3@AB	Sol:CH <sub>3</sub> OH	1 : 1	60	+	-	+	-	98	-	Li 2009
PtCNts@AB	BM+Déliq.	1 : 1	108	+	-	-	-2	106	~42 à 80 °C	Li SF 2010
JUC32Y@AB	Sol:CH <sub>3</sub> OH	1 : 1	84	+	-	+	-	-	~4 à 85 °C	Li Z 2010
Ni-MIL101@AB	Sol:THF	1 : 1	75	+	+	+	-	69	-	Si 2011
Zn-MOF@AB	Sol:CH <sub>3</sub> OH	1 : 1	60	+	+	+	-	-	~20 à 85 °C	Srinivas 2011
SHNS@AB	Sol:THF	1 : 4	70	+	-	+	-	97	~16 à 85 °C	Zhang T 2011
ZeolitheX@AB	BM / Sol:CH <sub>3</sub> OH	10 : 1 55 :15	-	-	-	-	-	-	~10à 90 °C 60 à 90 °C	Gangal 2012
Mg-MOF74@AB	Sol:CH <sub>3</sub> OH	1 : 1	70	+	+	+	-	-	~25 à 85 °C	Srinivas 2012
ZIF-8@AB	Sol:CH <sub>3</sub> OH	2 : 5	85-88	-	-	-	-	-	~10 à 90 °C	Zhong 2012
Fe-MIL53@AB	Sol:CH <sub>3</sub> OH	1 : 1	-	+	+	+	-	130	~75 à 90 °C	Srinivas 2013
Cr-MIL53@AB	Sol:THF	1 : 1	68	+	+	+	-	-	~10 à 85 °C	Gao 2013

A noter que CC= Carbone cryogel, PtCNts = Platinum nanoparticle fonctionalized Carbon Nanotubes, SHNS = Silica Hollow Nanospheres, Sol = imprégnation en solution par solvant organique, Déliq. = Phénomène de déliquescence, BM = Broyage mécanique, t<sub>1/2</sub> = temps au bout duquel la moitié du volume total de H<sub>2</sub> a été mesuré.

L'imprégnation de AB se fait soit par capillarité en utilisant le méthanol (solubilité: 22 g AB pour 100 g) ou le THF (solubilité: 25 g AB pour 100 g) comme solvant, soit par broyage mécanique. Chacune de ces imprégnations a conduit à des effets positifs pour la déstabilisation de AB. On peut supposer que le solvant était efficacement extrait lors de l'étape de séchage puisqu'il n'est jamais fait mention de désorption de solvant résiduel lors des expériences en analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse. Srinivas *et coll.* [2013] ont néanmoins rapporté une énergie d'activation de  $130 \text{ kJ mol}^{-1}$ , qui est trop élevée pour une déshydrogénation qui démarre à  $60^\circ\text{C}$ . Ceci nous mène à supposer qu'à cette dernière température, nous avons peut-être la désorption du solvant piégé lors de l'imprégnation et que la déshydrogénation se passe à des températures bien supérieures à celle mentionnée.

Comme cela a été abordé plus haut, le choix des matériaux poreux est crucial. La liste présentée dans le Tableau 1.1 laisse penser que le choix des matériaux étudiés à ce jour a été dicté par une nécessité de tout tester, prioritairement à un choix judicieux et stratégique. Gutowska *et coll.* [2005] ont privilégié un matériau commercial et connu pour sa grande surface spécifique, ce qui est certainement aussi vrai pour les zéolites [Gangal 2012, Zhong 2012]. Plus récemment, les MOFs ont été envisagés [Si 2011, Gao 2013, Srinivas 2013]. Li Z *et coll.* [2010] ont utilisé un MOF de type JUC-32-Y qui possède des sites actifs non saturés de  $\text{Y}^{3+}$ . Outre l'effet positif du confinement, les auteurs ont démontré que l'yttrium a un effet bénéfique sur la déshydrogénation, notamment au travers la suppression de la formation d'ammoniac et des autres sous-produits gazeux grâce à son rôle comme un catalyseur métallique. D'autres MOFs dopés avec un métal ont ensuite été étudiés : Mg-MOF74 [Srinivas 2012] ; Ni-MIL101 [Si 2011] ; Zn-MOF [Srinivas 2011] ; Fe-MIL53 [Srinivas 2013] ; Cr-MIL53 [Gao 2013]. Pour chacun de ces matériaux hôtes, la température de déshydrogénation de l'AB a été abaissée par un effet de nanoconfinement et une catalyse métallique, ce qui a eu aussi pour impact d'empêcher la formation de gaz indésirables, à l'exception de l'étude de Si *et coll.* [2011] où ils ont détecté la présence d'aminodiborane  $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ . Ce composé, selon Baitalow *et coll.* [2002], résulte d'une grande dispersion de AB dans le MOF ce qui peut ralentir, voire empêcher la polymérisation durant la thermolyse.

Le carbone sous la forme de cryogel [Sepehri 2007] ou de CMK3 [Li 2009] a aussi été testé. L'étude utilisant le carbone cryogel a notamment confirmé la formation de la liaison  $\text{O-B}$  en surface par réaction de sites protoniques avec les hydrures de AB, ce qui a pour effet d'améliorer les propriétés de déshydrogénation du borane. Une interprétation similaire a été

proposée par Zhao *et coll.* [2009] lors de l'utilisation du poly(méthacrylate) pour confiner AB. Par spectroscopie infrarouge, ils ont pu mettre en évidence les bandes de déformation de la liaison C=O à  $1732\text{ cm}^{-1}$  et à la vibration de la liaison C–O vers  $1169\text{ cm}^{-1}$ . Ce polymère est une matrice efficace au nanoconfinement de l'AB (début de déshydrogénation à  $70^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_rH = -4.9\text{ kJ mol}^{-1}$ , suppression de l'émission de borazine et de diborane malgré la présence d'ammoniac). A noter qu'avec l'ajout de lithium dans la matrice poreuse ou dans l'AB, la formation d'ammoniac peut être évitée suite à des interactions de surface entre le lithium qui est chargé positivement [Zhu 2004] et le groupe  $\text{NH}_3$  de AB qui est considéré comme électrodonneur [Li L 2009, Ichikawa 2004, Kang 2008, Xiong 2008]. Par exemple, pour le CMK3 dopé au lithium [Li L 2009], le métal alcalin serait en surface sous la forme  $-\text{O}-\text{Li}$  [Zhu 2004], ce qui faciliterait les interactions de  $\text{Li}^+$  avec le groupement  $-\text{NH}_3$  de AB pour former des structures du type  $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{BH}_2\text{NH}_3\cdots\text{Li}-\text{O}-$ . Cela aurait pour effet d'affaiblir davantage les liaisons B–H et N–H et ainsi de déstabiliser davantage AB nanoconfiné.

Par une approche similaire, et toujours pour améliorer les propriétés de déshydrogénation de AB nanoconfiné, Li SF *et coll.* [2010] ont fonctionnalisé des nanotubes de carbone par des nanoparticules de palladium. La fonctionnalisation s'est faite par broyage mécanique sous flux d'ammoniac, ce qui a permis la déliquescence de AB et son infiltration dans la porosité des nanotubes par capillarité. Les échantillons composites préparés par cette méthode ont présenté des propriétés de déshydrogénation améliorées, avec notamment une enthalpie de  $-2,6\text{ kJ mol}^{-1}$  [Spielmann 2009].

L'infiltration de AB a été réalisée dans la porosité d'un autre matériaux poreux comme les nanosphères de silice creuse [Zhang T 2011]. Ces nanostructures ont permis de réduire la température de déshydrogénation à  $70^\circ\text{C}$ , d'améliorer les cinétiques de déshydrogénation, de libérer du  $\text{H}_2$  pur, et d'abaisser l'énergie apparente d'activation à  $97.6\text{ kJ mol}^{-1}$ . Des caractérisations par spectroscopies Raman et Infrarouge ont permis de montrer la formation d'un complexe :  $\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{H}-\text{BH}_2\text{NH}_3$ , justifiant la déstabilisation du borane.

A la liste dressée dans le Tableau 1.1 pourrait s'ajouter le nitrure de bore hexagonal (BN). Sa masse volumique ( $2.27\text{ g cm}^{-3}$ ) est la plus faible des céramiques et l'état de l'art reporte des capacités de stockage physique de 2.3 [Weng 2013] à 5.6% $\text{m}$  [Li J 2013] alors même que sa forme, la porosité du matériau et sa structure n'ont fait l'objet d'aucune étude approfondie. Ce dernier nous semble alors un bon candidat pour :

- Sa bonne adsorption du H<sub>2</sub> [Ma 2002, Wang 2002, Lim 2007] ;
- Sa texture qui pourrait être façonnée par une approche moléculaire ;
- L'absence de groupements –OH en surface ce qui garantit une stabilité dans les conditions standards de température et de pression.

C'est donc ce matériau que nous avons sélectionné comme matériau hôte de AB.

## 5. LE NITRURE DE BORE

### 5.1. PROPRIETES DU BN

Au cours des dernières décennies, l'intérêt pour les céramiques à base de nitrure a augmenté du fait de leur durabilité thermostructurale et chimique. Parmi ces matériaux, le nitrure de bore BN, est l'un des plus étudiés. C'est un composé qui n'existe pas à l'état naturel et qui présente des propriétés spécifiques proches de celles du carbone, ce qui s'explique par la place qu'occupent les atomes de bore, d'azote et de carbone dans le tableau périodique. La liaison B–N est isoélectronique à la liaison C–C [Gavrichev 1993].

Ses caractéristiques thermiques, physiques et chimiques font du BN un matériau intéressant notamment pour des applications à haute température [Paine 1990]. Le BN possède un point de fusion très élevé (3000°C sous pression d'azote). Il est utilisé comme isolant électrique à haute température pour fabriquer des pièces et creusets de fonderie en raison de sa conductivité thermique très élevée et de sa grande résistance aux chocs thermiques. En raison de ses propriétés lubrifiantes sur un large intervalle de températures, il peut être également utilisé sous forme de nanoparticules dans des huiles de synthèse. Il permet ainsi de réduire l'usure mécanique des moteurs durant les premières minutes de fonctionnement entraînant une optimisation du rendement, une économie de carburant et surtout une fiabilité exceptionnelle.

Durant sa fabrication à partir de matières premières comme l'acide borique, le BN transite par un état amorphe pour être converti à plus haute température en la phase thermodynamiquement la plus stable, la phase hexagonale (*h*-BN). Le BN cubique (*c*-BN) est obtenu après recuit du *h*-BN à des températures beaucoup plus élevées, sous des pressions supérieures à 5 GPa [Heimann 2010]. Contrairement au diamant, de plus grandes pastilles de *c*-BN peuvent être produites par fusion (ou frittage), par conséquent, *c*-BN est largement

utilisé dans des applications mécaniques. En fait, le nitrure de bore existe sous 4 formes polymorphiques différentes (Figure 1.9): hexagonale, cubique, rhomboédrique (*r*-BN) et wurtzite (*w*-BN).

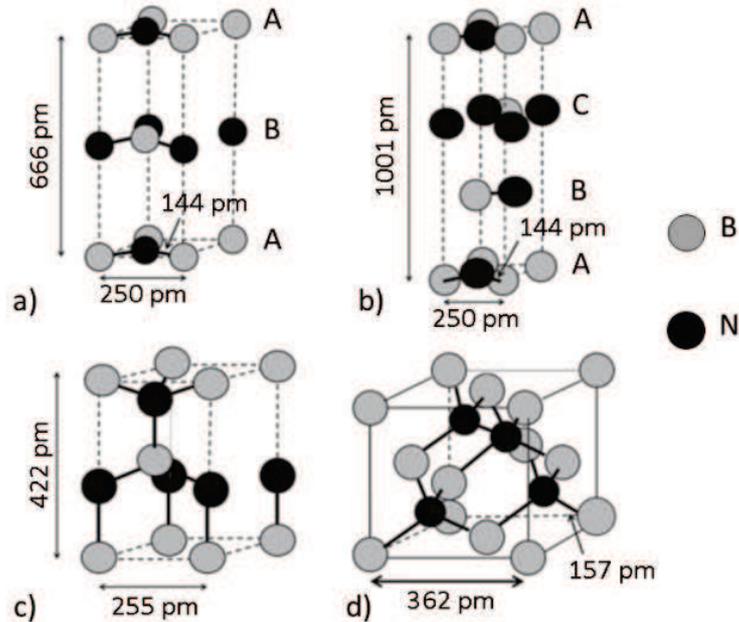


Figure 1.9. STRUCTURES CRISTALLINES DU BN : a) *h*-BN, b) *r*-BN, c) *w*-BN ET d) *c*-BN, AVEC LA LONGUEUR DE LA LIAISON B–N DE 144 PM POUR L'HYBRIDATION  $sp^2$  ET DE 157 PM POUR L'HYBRIDATION  $sp^3$  [HEIMANN 2010].

Les phases les plus connues sont les phases cubiques, rhomboédriques et hexagonales que nous allons présenter ci-après :

- *Polymorphe cubique (c-BN)*. Sa structure de type blende est identique à celle du carbone diamant [Gardinier 1988] mais leur groupe d'espace différent ( $Fd\bar{3}m$  pour le diamant et  $F\bar{4}3m$  pour le *c*-BN) ; il a une faible masse volumique, une très grande dureté. Il est considéré comme un bon conducteur thermique et est transparent depuis les rayons X jusqu'à l'infrarouge. Il résiste mieux aux chocs thermiques que le diamant et est utilisé comme abrasif. Ces propriétés sont très importantes pour des applications commerciales et il apparaît d'ailleurs comme un sérieux concurrent du diamant et du carbure de silicium. Les applications de ce matériau sont donc multiples: microélectronique, optoélectronique, optique, mécanique. Il peut être obtenu à partir de la forme hexagonale par chauffage sous haute pression (62 kbar) à haute température (1400 à 2400°C) en présence de métaux qui jouent à la fois le rôle de solvants et de catalyseurs.

- *Polymorphe rhomboédrique (r-BN)*. Sa structure a une séquence d'empilements particulière de type ABCABC de groupe d'espace  $R3m$  et se présente comme une modification de la phase hexagonale. Ses paramètres cristallins sont très semblables à ceux de la phase hexagonale. Solozhenko *et coll.* [1989] ont proposé une méthode de synthèse en faisant interagir le bore et l'ammoniac à haute température et sous forte pression mais, d'une façon générale, le nitrure de bore rhomboédrique a été très peu étudié.
- *Polymorphe hexagonal (h-BN)*. Il est constitué de feuillets d'hexagones  $B_3N_3$  aux sommets desquels alternent les atomes de bore et d'azote. Les distances interatomiques dans le plan des hexagones sont courtes et les liaisons sont de type covalent. Par contre, les distances entre les feuillets sont plus longues et les liaisons sont de type van-der-Waals. D'un point de vue structural, le *h*-BN ressemble fortement au graphite à la différence près que les hexagones de deux plans successifs sont superposés [Pease 1952] et non décalés comme dans le cas du graphite. Il est stable à très haute température et ne réagit pas avec les métaux fondus tels que l'aluminium, le fer, le cuivre et le silicium chauffé, ce qui renforce son potentiel dans les applications haute température [Paine 1990].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons porté notre attention sur la structure hexagonale du nitrure de bore que se définit par l'acronyme général **BN** dans la suite du document. Il faut préciser que BN est souvent obtenu dans une structure turbostratique (*t*-BN). Alkoy *et coll.* [1997] ont montré que *t*-BN est obtenu à partir de 900°C. Cette structure est semi-cristalline et est caractérisée par des orientations aléatoires des plans  $B_3N_3$  hexagonaux sur trois dimensions. Elle est instable sur de longues durées si elle est stockée sous air. Sa décomposition donne un composé à base de borate d'ammonium ( $NH_4.B_5O_8.4H_2O$ ). Il se dissout dans l'eau avec l'élévation de la température [Economy 1967]. L'ordre cristallin du BN, comme celui du graphite, augmente généralement avec la température du traitement thermique. Ceci est particulièrement visible par diffraction de rayons X. Lorsque la température augmente, il y a affinement du pic de diffraction (002) qui correspond à la distance entre les feuillets  $d_{002}$ . Cette distance continue à diminuer avec l'augmentation de la cristallinité jusqu'à une valeur de 0.3327 nm pour le *h*-BN parfaitement ordonné. Le *h*-BN ne peut être obtenu qu'à partir de 1600°C. La Figure 1.10 décrit les différentes transitions structurales qui aboutissent au *h*-BN [Hubacek 1996].

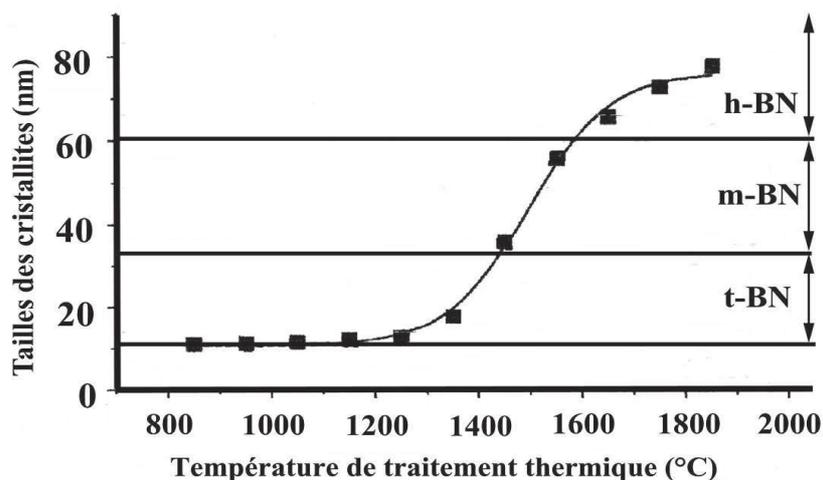


Figure 1.10. DEPENDANCE DE  $L_A$  (LONGUEUR DES CRISTALLITES) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE [HUBACEK 1996].

Cette figure met en évidence l'augmentation de la taille des cristallites (la cristallinité) avec la température du traitement. Le degré de cristallisation relatif de la forme turbostratique augmente avec le temps de cristallisation jusqu'à 1500°C, mais la cristallisation n'est cependant pas totale et rend plutôt compte d'une phase « mésographitique » du BN (*m-BN*) de structure cristallographique tri-dimensionnelle incomplète. A noter que cette phase a été définie par Thomas *et coll.* [1963] comme une étape transitionnelle entre les formes turbostratiques et hexagonales.

Le BN<sup>8</sup> a déjà été étudié pour le stockage physique de H<sub>2</sub>. Les capacités de stockage du BN (2.6 %m pour des poudres [Wang 2002], 2.6%<sub>m</sub> à 20°C [Ma 2002], 4.2%<sub>m</sub> à 100 bar [Tang 2002a, b] pour des nanotubes, 4%<sub>m</sub> pour des cages à 0°C [Sun 2005], 2.3%<sub>m</sub> pour des microrubans à -196°C et 10 bar [Weng 2013] et 5.6%<sub>m</sub> à 30 bar [Li 2013]) sont encourageantes [Fakioglu 2007, Mandal 2009] même si des problèmes subsistent pour les cages dont l'architecture s'effondre à 25°C pendant le stockage [Sun 2005] et pour la désorption de l'hydrogène des nanotubes (perte de stabilité à chaud) [Tang 2002]. Ainsi le BN est un support intéressant pour le stockage solide de H<sub>2</sub>, aussi intéressant que le carbone [Fakioglu 2007, Mandal 2009]. Il est donc légitime d'entrevoir des perspectives d'amélioration en le structurant, c'est-à-dire en modifiant sa morphologie, sa (nano)structure et sa chimie à l'échelle moléculaire.

<sup>8</sup> Abréviation que nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit pour qualifier le nitrure de bore hexagonal.

Le BN est industriellement produit selon la technologie conventionnelle de métallurgie de poudres qui consiste à nitrurer l'oxyde de bore ( $B_2O_3$ ) ou à le faire réagir avec la mélamine ou l'urée, puis à utiliser des additifs lors du processus de frittage à haute température [Hubacek 1996]. Outre le fait que l'utilisation de l'oxyde de bore entraîne la présence intrinsèque de la phase oxynitride de bore  $BN_xO_y$  dans le BN final [Economy 1969], le principal inconvénient du processus de frittage réside dans l'utilisation d'additifs qui ont tendance à diffuser dans le matériau. Par ailleurs, la texturation du BN est extrêmement complexe par cette procédure. Ces inconvénients influencent négativement les propriétés du matériau final.

En conséquence, afin de produire du BN pur, dense et homogène, il a été nécessaire de développer des méthodes alternatives qui mettent en œuvre des précurseurs exempts d'oxygène voire de carbone et autres additifs de frittage. Deux voies d'élaboration répondent à cette problématique, les voies en phase gazeuse comme le procédé CVD (Dépôt Chimique en phase Vapeur ou *Chemical Vapor Deposition*) et le **procédé de pyrolyse d'un spray (*Spray-Pyrolysis*) qui utilisent des précurseurs volatils et la voie PDCs (Céramiques Dérivées de Polymères ou *Polymer-Derived Ceramics*)** qui utilise des précurseurs, liquides ou solides, polymérisables. A travers la première méthode, des céramiques nanostructurées comme des films ou encore des nanostructures (nanoparticules, nanofils) peuvent être générées en une seule étape. La seconde méthode, bien que plus longue à mettre en œuvre puisque le procédé de mise en forme est dissocié de la décomposition thermique, offre plus de possibilités de mise en forme et de contrôle de la porosité. Les deux voies ont été mises en œuvre dans notre étude. Par conséquent et pour des raisons de simplicité, les deux voies d'élaboration (Spray-pyrolyse et PDCs) seront décrites ci-dessous sous l'abréviation unique **PrDCs pour *Precursor-Derived Ceramics***.

## 5.2. LA VOIE « PRDCS » (PRECURSOR-DERIVED CERAMICS)

Le principe de la voie PrDCs (Fig. 1.11) repose sur la synthèse, à partir de réactifs commerciaux, d'un précurseur moléculaire dont la composition est contrôlée à l'échelle atomique. Ce précurseur peut être directement transformé en céramique non-oxyde nanostructurée à travers des procédés en phase gazeuse notamment comme la pyrolyse d'un spray, etc. Des nanopoudres de BN ont été préparées à partir du borazine par ce procédé [Salles 2009]. Ces nanopoudres sont transformées par traitement à haute température en

nanocapsules à parois mésoporeuses qui serviront de matériau hôte pour l'AB. Ces nanostructures seront décrites plus en détails dans la première partie du Chapitre 4.

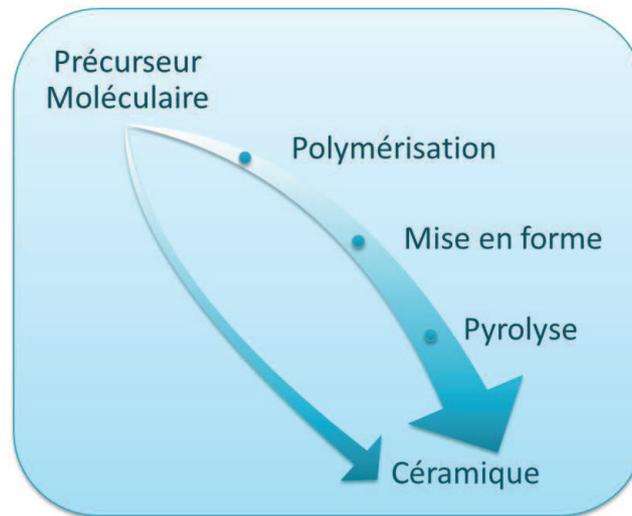


Figure 1.11. ETAPES DE SYNTHÈSE D'UNE CÉRAMIQUE.

Le précurseur moléculaire peut être converti en un polymère précéramique (*polymérisation*, étape 1), dont les propriétés physico-chimiques peuvent être modulées afin d'être compatibles avec des opérations de *mise en forme* (étape 2) et de traitement thermique (*pyrolyse*, étape 3 : conversion polymère → céramique) générant le matériau final dans la forme et la composition souhaitées. Cette stratégie sera décrite dans la deuxième partie du chapitre 4. Ainger et Herbert [1960], Chantrell et Popper [1965] furent les premiers à mentionner le potentiel des polymères précéramiques pour générer des céramiques par traitement thermique. Winter *et coll.* [1974] ont reporté les premières transformations pratiques de polymères en céramiques par conversion thermique de polysilazanes, de polysiloxanes et de polycarbosilanes. En particulier, des fibres céramiques de faible diamètre à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiC}$  ont pu être préparées. Depuis, de nombreuses compositions, textures et formes de céramiques ont été développées à partir de ces polymères.

### 5.3. LE NITRURE DE BORE PAR LA VOIE PRDCS

#### 5.3.1. LES PRÉCURSEURS DE BN

Economy et Anderson [Economy 1966] ont été les premiers à décrire l'intérêt des précurseurs pour élaborer le BN, notamment à travers la réaction du tri(alkoxy)boroxine et de l'ammoniac

conduisant à un composé de type  $(RO)_3B_{25}O_{36}-(NH_3)_8$  avec  $R=\text{alkyl}$ . La structure du composé n'a pas été totalement élucidée mais quand il est pyrolysé à  $500^\circ\text{C}$  puis à  $800^\circ\text{C}$  sous ammoniac, du BN partiellement ordonné est obtenu.

Dans une approche complètement différente, Rees [Rees 1988] et Seyferth [Seyferth 1989] ont isolé plusieurs produits contenant des cages  $B_{10}H_{12}$  reliées par des unités amino ou phosphino à partir de précurseurs. Leur pyrolyse sous ammoniac a conduit à du BN avec un rendement céramique de 62% [Seyferth 1989].

Une famille de précurseurs apparaît particulièrement attractive pour l'élaboration de BN. Il s'agit des précurseurs à base de borazine et des polymères dérivés de celle-ci [Paine 1990, 1994], qui présentent la symétrie hexagonale du BN. Dans cette famille, deux classes de précurseurs sont étudiées:

- Les borazines et polyborazylènes (obtenus par thermolyse de la borazine).
- Les trichloroborazines et poly[(alkylamino)borazines]) (obtenus par aminolyse du trichloroborazine et thermolyse de l'(alkylamino)borazine).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la **borazine** et aux **polyborazylènes** dérivés.

La borazine est un composé cyclique hexagonal présentant alternativement un atome de bore et un atome d'azote (Figure 1.12). La borazine présente des analogies avec la molécule de benzène. La densité électronique est plus forte sur les atomes d'azote que sur les atomes de bore. Ceci confère un caractère polaire à la liaison B–N du cycle.

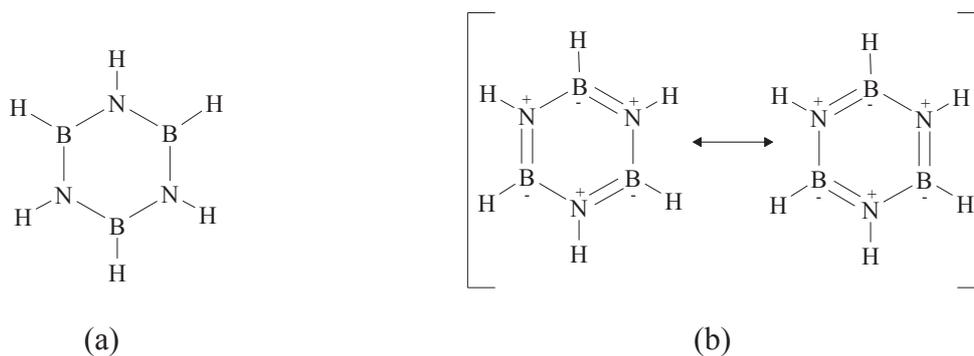


Figure 1.12. SCHEMA DE LA BORAZINE  $B_3N_3H_6$  (A) ET DELOCALISATION DES ELECTRONS DANS LE CYCLE (B).

La borazine a été préparé pour la première fois en 1926 par décomposition thermique à  $160^\circ\text{C}$  du complexe  $B_2H_6 \cdot 2NH_3$  [Stock]. Wideman et Sneddon [1995] ont élaboré la borazine à partir de ce composé avec un rendement de 65-70% en se référant au brevet déposé par

Hough [1979]. A travers leur revue, Wideman et Sneddon ont montrés les différentes voies de synthèse de la borazine à l'échelle laboratoire. De par sa symétrie hexagonale, son rapport B/N :1, sa faible densité (0.81) et sa température de volatilisation basse (55°C), la borazine est la candidate idéale pour les procédés en phase gazeuse pour former des matériaux OD (nanopoudres), 1D (nanotubes, nanofils) et surtout 2D (films) [Nagashima 1995, Osterwalder 2003, Kim 2008, Salles 2009, Nocua 2009, Chatterjee 2012, Kim 2013].

Le polyborazylène est un polymère à base de cycles de la borazine. Ces cycles sont reliés entre eux par des liaisons directes B–N (type biphenyl) ou fusionnés entre eux (type naphthalène) (Figure 1.13).

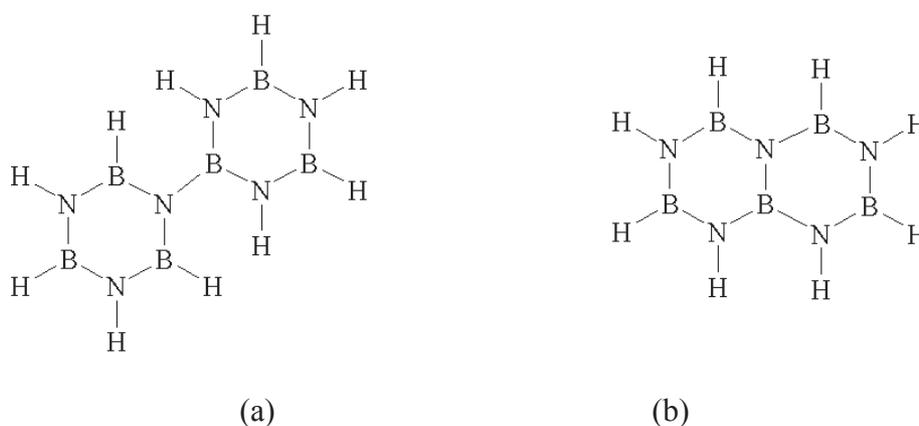


Figure 1.13. PRODUITS ISSUS DE LA THERMOLYSE DE LA BORAZINE : BIPHENYL (A) ET NAPHTALENE (B) [WAGNER 1966].

La faculté de la borazine à polymériser thermiquement en un polyborazylène est bien connue [Steinberg 1966]. Stock et Pohland [1926] ont signalé que le traitement de la borazine à 500°C pendant 12 h conduisait à un polyborazylène insoluble et stable thermiquement. Sa composition empirique correspond approximativement à un composé de type BNH. Wagner et Bradford [1966] ont tenté de préparer des analogues du biphenyl ( $B_6N_6H_{10}$ ) (Figure 1.13 (a)) et du naphthalène ( $B_5N_5H_8$ ) (Figure 1.13 (b)) par thermolyse de la borazine (réaction de déshydrogénation). Pour cette réaction, Laubengayer *et coll.* [1961] ont souligné la complexité des mécanismes de polymérisation due à la compétition entre des réactions de formation de liaisons intercycliques et de fusion de cycles (Figure 1.13).

De par la nature de la molécule de départ (borazine), le polyborazylène ne peut être constitué que de liaisons directes et de cycles borazines fusionnés. Il se montre généralement infusible essentiellement à cause de son degré de réticulation trop important. Cette caractéristique est

néfaste pour la mise en forme et la production de matériaux poreux par exemple. Néanmoins, des chercheurs se sont engagés dans cette voie pour élaborer le BN en raison notamment des rendements céramiques élevés qui peuvent être obtenus à partir du polyborazylène (jusqu'à 95%*m*).

Alors que la plupart des études antérieures rendent compte du caractère insoluble du polyborazylène, Fazen *et coll.* [1995] ont montré que la thermolyse contrôlée de la borazine sous vide à une température modérée (70°C) produit un polyborazylène soluble dans des solvants polaires, avec un rendement de synthèse minimal de 90%*m*. Le polyborazylène obtenu présente une masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n = 3400$ . Babonneau *et coll.* [2001] ont rapporté la caractérisation structurale complète de polyborazylène par RMN solide du  $^{15}\text{N}$  et  $^{11}\text{B}$ . La présence de deux types de sites de bore tricoordiné a été mise en avant comme le  $\text{BHN}_2$  et  $\text{BN}_3$  et deux types de sites d'azote comme le  $\text{NHB}_2$  et le  $\text{NB}_3$ . Ainsi que des cycles à huit centres ont été remarqués, ceux-ci s'ajoutent aux six atomes attendus des cycles de la borazine.

Grâce à leur composition atomique, structure et à leur haut rendement de synthèse, les polyborazylènes apparaissent être les polymères précéramiques idéaux du BN. Le procédé de conversion proposé par Sneddon est représenté sur la Figure 1.14 [Atkinson 1971]. A 400°C, le polymère se présente comme une poudre blanche insoluble dans des solvants organiques. Le procédé de réticulation à deux dimensions du polymère implique des réactions de déshydrogénation entre les groupements B–H et N–H de cycles adjacents. La température de réticulation et le rendement céramique dépendent de la masse moléculaire du polyborazylène [Fazen 1995, Kusari 2007]. Le traitement entre 400 et 1200°C assure la céramisation du matériau en libérant l'hydrogène résiduel des groupements B–H et N–H. Un traitement à plus haute température permet ensuite la cristallisation du BN.

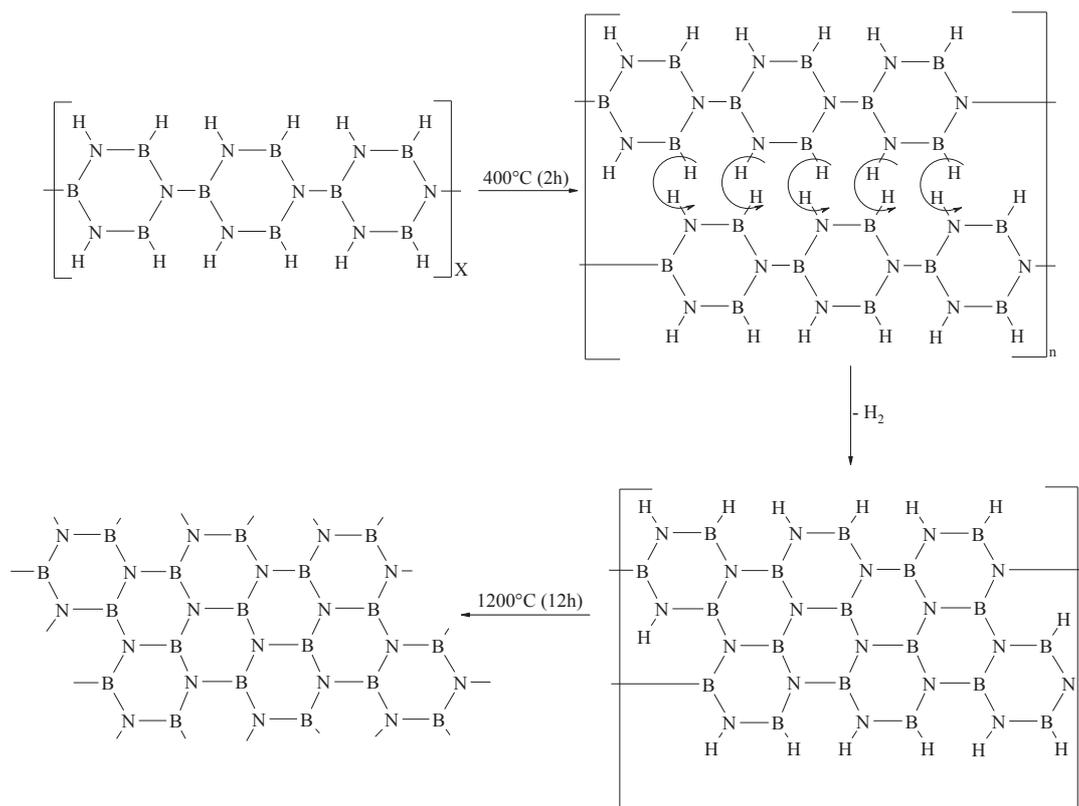


Figure 1.14. PROCÉDE DE CONVERSION DU POLYBORAZYLENE EN NITRURE DE BORE [ATKINSON 1971].

Dans notre groupe, nous avons étudié en détail la polymérisation de la borazine en autoclave sous azote entre  $45$  et  $60^\circ\text{C}$ . En contrôlant la température de thermolyse (entre  $45$  (PB45) et  $60^\circ\text{C}$  (PB60)), il est possible de synthétiser des polyborazylènes à la structure, à l'état physique et aux propriétés visco-élastiques contrôlées (Tableau 1.2). Le polyborazylène, selon son état physique, permet d'élaborer des nanotubes, des revêtements et des objets massifs. [Charcosset 2007, Bechelany 2007, Termoss 2009, Li J 2010].

Tableau 1.2. Propriétés des polyborazylènes synthétisés par thermolyse de la borazine.

PB	$M_{\text{Borazine}}$ (g)	$T_{\text{Synthèse}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Pression (bar)	durée (h)	$M_{\text{PB}}$ (g) / Etat physique	Formule empirique <sup>9</sup>	Perte de masse (%) <sup>10</sup>
PB45	14.6	45	5.6	~120	13/Liquide	$[B_{3.0}N_{3.0}H_{4.8}]_n$	70
PB50	16.2	50	30.1	~192	14.1/Liquide	$[B_{3.0}N_{3.8}H_{4.0}]_n$	53.2
PB60	17.8	60	121.1	~240	15.2/Solide	$[B_{3.0}N_{3.5}H_{4.5}]_n$	8.8

<sup>9</sup> Référencée pour  $B_{3.0}$

<sup>10</sup> Perte de masse mesurée sous flux d'azote par l'ATG à  $1000^\circ\text{C}$ .

### 5.3.2. MATERIAUX POREUX A BASE DE BN

Depuis la découverte de la porosité de la stilbite au XVIII<sup>ème</sup> siècle par Cronstedt, les matériaux poreux n'ont cessé d'attirer l'attention des scientifiques en raison de leurs multiples applications potentielles [Schlienger 2012]. 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 [Kleitz 2002].

La préparation de céramiques poreuses à partir de polymères précéramiques se fait la plupart du temps par réplique de structures poreuses (=nanomoulage) telles que des silices mésoporeuses ordonnées (type SBA15 [Zhao 1998]) ou encore des carbones mésoporeux ordonnés (CMK3 [Jun 2000]).

Le concept de « nanomoulage » a été proposé pour la première fois en 1998 par Göltner [1998]. Ce procédé (Figure 1.15) consiste à infiltrer le précurseur (moléculaire ou polymère) dans la porosité d'un matériau hôte comme la silice SBA15 ou le carbone CMK3. Le moule est ensuite éliminé par un traitement chimique sélectif (SBA15) ou thermique (CMK3). Il en résulte un matériau présentant une structure poreuse qui est la réplique négative de celle du matériau hôte avec un contrôle (partiel) de la taille et de la morphologie des pores.

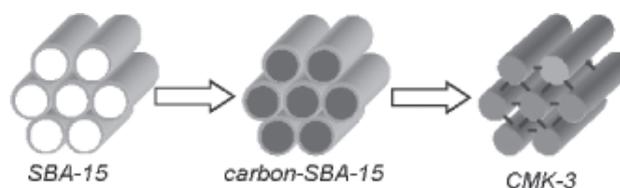


Figure 1.15. METHODOLOGIE D'OBTENTION DES MATERIAUX CARBONES PAR LA TECHNIQUE DE REPLICATION [GÖLTNER 1988].

Notre groupe a reporté pour la première fois en 2005 l'élaboration de matériaux BN mésoporeux. Dibandjo *et coll.* [2005] ont obtenu une structure ordonnée de surface spécifique égale à  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  en se basant sur le principe illustré à la Figure 1.15 en utilisant le CMK3 comme matériau hôte de départ, et en l'infiltrant avec le méthyl(amino)borazine comme

source de BN. D'autres synthèses de BN poreux ont été réalisées dans notre groupe. Schlienger *et coll.* [2012] ont rapporté l'élaboration de BN micro-/mésoporeux en se basant également sur le principe illustré à la Figure 1.15 et en utilisant une zéolithe comme matériau hôte de départ. Cette zéolithe a été d'abord infiltrée par une source de carbone par dépôt chimique en phase gazeuse de propylène puis destruction du moule. Ensuite, l'intermédiaire carbone a été infiltré par du polyborazylène (PB60, Tableau 1.2) et le composite a été pyrolysé à 1200 ou 1450°C selon la cristallinité souhaitée. Le carbone est éliminé grâce à un traitement thermique sous ammoniac et éventuellement assisté d'un traitement sous air dans le cas où la cristallinité du BN est trop importante. Il a été généré du BN avec une distribution bi-modale de taille de pores (micro- et mésopores), une forte proportion de micropores ( $0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), une surface spécifique élevée ( $568 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) et un volume poreux important ( $0.78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).

Des mousses BN à porosité hiérarchisée avec une surface spécifique de  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , toujours à partir du polyborazylène (PB50, Tableau 1.2) [Alauzun 2011]. La réplique a été faite à partir de mousses de carbone de surface spécifique de  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [Brun 2009, 2012]. Ces dernières étaient elles-mêmes préparées à partir d'une résine phénolique (résorcinol-formaldéhyde) et de mousses de silices présentant une structure poreuse trimodale (micro-, méso- et macro-poreuse) de surface spécifique égale à  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [Ungureanu 2007].

A travers cette méthode, nous proposons l'élaboration de nouveaux BN poreux pour le nanoconfinement d'AB.

## 6. CONCLUSION

Dans cette étude bibliographique, nous avons successivement décrit l'ammoniorane (AB) comme matériau de stockage chimique de l'hydrogène et les matériaux poreux à base de nitrure de bore (BN) comme matériaux hôtes potentiels pour le nanoconfinement d'AB. Ces deux matériaux sont les composés clés de notre étude. L'idée est de tirer profit des capacités de stockage  $\text{H}_2$  du BN en tant que matériaux poreux élaborés à partir de précurseurs, et de AB. Dans le cadre de cette thèse, nous avons donc travaillé sur un projet qui a permis de combiner notre expertise sur la chimie du bore pour le stockage chimique de l'hydrogène via AB et notre expertise sur l'élaboration du BN en mettant en œuvre la voie PrDCs.

Notre étude a alors adopté la stratégie suivante. Nous nous sommes d'abord concentrés sur la synthèse de AB et d'un autre dérivé comme l'hydrazine borane pour mieux appréhender ce type de matériau. Ensuite, nous nous sommes focalisés sur le choix du matériau hôte pour initier le travail d'imprégnation et en optimiser les conditions. Nous avons choisi le charbon actif en raison de sa légèreté, sa large gamme de porosité (microporeux au macroporeux), la présence probable de groupes COO-H en surface et son faible coût. Par la suite, nous avons travaillé sur l'élaboration de BN poreux exempt d'oxygène en surface. La première étape ici a été de tester l'effet de confinement avec des nanocapsules de BN à parois mésoporeuses. La deuxième étape a alors concerné la synthèse de BN poreux par réplique de charbon actif. L'idée a été de tirer profit de la porosité ouverte du BN nanostructuré pour nanoconfiner AB. En guise de perspectives, nous donnerons quelques pistes sur de nouveaux BN poreux susceptibles d'être intéressants pour le stockage H<sub>2</sub>.

Dans le chapitre suivant, nous allons considérer le premier objectif. Ce chapitre comportera en première partie les synthèses faites des boranes. Différentes caractérisations physico-chimiques et thermiques faites sur ces produits seront présentées dans le but d'obtenir une base de données complète.





**-II- SYNTHÈSES ET**

**CARACTÉRISATIONS DE BORANES**



## 1. INTRODUCTION

Les matériaux à base de bore et d'azote suscitent un grand intérêt dans le domaine du stockage chimique de l'hydrogène [Karkamkar 2010]. Plus que les matériaux, ce sont les réactions de déshydrogénation qui ont suscité un effort de recherche considérable depuis le début des années 2000, notamment au travers des travaux sur AB [Chandra 2006]. Comme nous l'avons vu précédemment, l'AB tire sa force de la faible masse molaire de l'élément bore ( $10.81 \text{ g mol}^{-1}$ ) et de sa structure chimique qui génère des densités gravimétriques et volumétriques élevées en hydrogène, respectivement 19.5%<sub>m</sub> et  $146 \text{ g L}^{-1}$  [Fakioğlu 2004, Hamilton 2009]. C'est un solide blanc cristallin qui est facile à manipuler sous atmosphère anhydre et anaérobie dans les conditions ambiantes [Welch 2006, Stephens 2007a, Peng 2008, Hamilton 2009]. La liaison dative B–N est polaire [Hirscher 2010] ce qui confère à l'AB un caractère bivalent acide-base de Lewis. AB est commercial et sa synthèse a été décrite dans la littérature selon 3 méthodes : i) métathèse ou double substitution de sels en faisant réagir  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}\dots$ ) avec  $\text{MBH}_4$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Li}\dots$ ) dans des solvants appropriés comme le THF ou le dioxane [Ramashandran 2007] ; ii) substitution par échange acide-base de Lewis de L dans  $\text{LBH}_3$  par l'ammoniac  $\text{NH}_3$  ( $\text{L} = \text{base forte comme } \text{BH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{O}\dots$ ) [Brown 1984] ; iii) décomposition du diammoniate de diborane en AB dans un solvant organique comme le THF à basse température ( $-10^\circ\text{C}$ ) [Lingam 2012]. Dans notre étude, nous avons souhaité étudier la synthèse et la caractérisation de AB, notamment pour diminuer le coût lié à son achat, qui ne cesse de croître depuis la découverte du potentiel de AB pour le stockage de l'hydrogène.

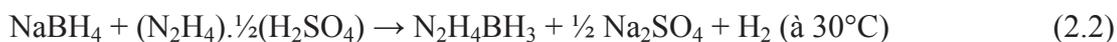
Comme hydrure de bore alternatif à AB, il existe l'hydrazine borane ( $\text{HB}, \text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ) [Karkambar 2010]. Il a été étudié la première fois durant les années 60 [Goubeau 1961], mais son utilisation pour le stockage chimique de l'hydrogène est plus récente; elle date de 2009 [Hügler]. Ce produit est un solide cristallin blanc, avec une structure orthorhombique *Pbcn* dans les conditions ambiantes [Mebis 2010]. Il est constitué de 15.4%<sub>m</sub> en hydrogène, avec 4 atomes d'hydrogène de type protique  $\text{H}^{\delta+}$  et 3 de type hydrure  $\text{H}^{\delta-}$ . L'intérêt de ce borane est lié à la substitution du groupement  $\text{NH}_3$  présent dans AB par  $\text{N}_2\text{H}_4$  qui pourrait empêcher la formation des sous-produits gazeux comme la borazine et l'ammoniac qui sont des poisons pour la pile à combustible. HB n'est pas un matériau

commercial. Nous l'avons donc synthétisé pour évaluer ses performances. Nous allons aborder sa synthèse et les difficultés que nous avons rencontrées pour optimiser le premier protocole expérimental développé par les Prof. Goubeau et Ricker en 1961, en termes de rendement, pureté et prix.

Ce chapitre comportera donc en première partie la synthèse de AB, suivie des synthèses de HB. Dans une seconde partie, nous allons aborder les différentes caractérisations structurales, thermogravimétriques et calorimétriques faites sur ces produits dans le but d'obtenir une base de données complète. Finalement, nous analyserons les performances, en termes de stockage de l'hydrogène, de ces matériaux pour pouvoir définir les limites de leur utilisation et leur intérêt pour le nanoconfinement.

## 2. SYNTHÈSE DES BORANES

Parmi les différentes méthodes de synthèse de boranes, nous avons choisi la réaction de double substitution assistée d'une réaction acide-base avec élimination de H<sub>2</sub>. Ainsi, la réaction a lieu par substitution du cation Na<sup>+</sup> de NaBH<sub>4</sub> par l'ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dans la synthèse d'AB ou l'entité N<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> dans le cas d'HB [Li 2013]. D'ailleurs, ces 2 boranes peuvent être obtenus par les réactions suivantes, respectivement représentées selon l'équation 2.1 et 2.2 :



Notre objectif a été d'optimiser ces réactions pour réduire le nombre d'étapes réactionnelles, tout en augmentant le rendement de la réaction et la pureté du borane.

## 2.1. AMMONIABORANE

Pour la synthèse d'AB, nous nous sommes basés sur les travaux de Ramachandran *et coll.* [2007] et Kalidindi *et coll.* [2008a] et avons travaillé de façon à obtenir un produit final de haute pureté  $\geq 99\%$ . Les réactifs utilisés durant cette synthèse sont le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  (Acros Organics, pureté 99%) et le carbonate de diammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Sigma Aldrich, pureté  $\geq 99\%$ ). Le solvant de réaction a été le THF anhydre (Acros Organics, pureté 99.5%). Tous les réactifs ont été stockés et manipulés sous atmosphère contrôlée d'argon, c'est-à-dire dans une boîte à gants (MBraun M200B,  $\text{H}_2\text{O} < 0.1$  ppm,  $\text{O}_2 < 0.1$  ppm). Toutes les étapes de synthèse ont été effectuées dans des ballons de type Schlenk sous rampe mixte vide-argon. Toute la verrerie est préalablement séchée une nuit à l'étuve ( $120^\circ\text{C}$ ), puis tirée sous vide 30 min avant utilisation. Les solvants sont prélevés sous flux d'argon avec des seringues en verre préalablement conditionnées.

La synthèse d'AB est constituée de trois étapes principales (Figure 2.1):

- *La réaction.* Les deux précurseurs ont été finement et séparément broyés à l'aide d'un mortier en boîte à gants et transférés dans le ballon de type Schlenk de 250 mL ( $m[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 9.6$  g et  $m[\text{NaBH}_4] = 3.78$  g). Ce ballon a été ensuite monté sous une rampe mixte vide/argon et surmonté d'un réfrigérant, puis placé dans un bain d'huile thermostaté à  $40^\circ\text{C}$  pour éviter les variations de pression durant la réaction. Le solvant utilisé est le THF avec un volume de 150 mL. Le montage a été relié à un bulleur plongé dans de l'huile paraffine pour nous permettre de contrôler l'avancement de la réaction. L'insolubilité des deux réactifs  $\text{NaBH}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  permet d'obtenir une suspension grâce à une agitation vigoureuse au cours des 24 h de synthèse. Le THF permet la dissolution de l'AB au fur et à mesure de sa formation, sa solubilité dans le THF étant de 25 g dans 100 g de solvant [Stephens 2007].
- *La filtration,* qui permet la séparation de la phase liquide (le solvant qui contient l'AB dissout) de la phase solide ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Cette filtration se fait à l'aide d'un ballon de type Schlenk surmonté d'un fritté. Cette étape se fait sous flux d'argon.
- *Le séchage,* ou extraction du solvant. C'est ainsi que AB sous forme de poudre blanche est récupérée. Le séchage se fait sous vide dynamique jusqu'à extraction

complète du solvant et est suivi d'un séchage direct, sous vide dynamique, du ballon Schlenk contenant les cristaux de AB pendant 24 h. Avec ce protocole, nous obtenons un rendement d'environ 50% et une pureté  $\geq 99\%$ <sup>11</sup>.

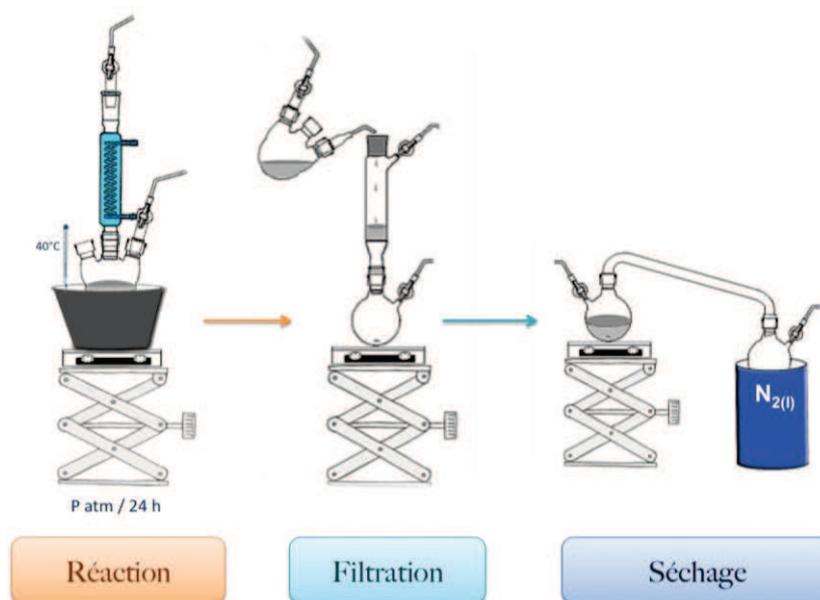


Figure 2.1 SCHEMA REACTIONNEL DES DIFFERENTES ETAPES DE SYNTHESE D'AB.

## 2.2. HYDRAZINE BORANE

Pour HB, un total de 6 synthèses a été mis en œuvre pour nous permettre d'atteindre nos objectifs initiaux, à savoir un rendement d'environ 80% et une pureté  $\geq 99\%$  suivant un protocole optimisé en termes de simplicité, durée et coût général.

Les réactifs chimiques et solvants utilisés durant les différentes synthèses de HB sont l'hydrazine hémisulfate ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ) (Sigma Aldrich, pureté  $\geq 99\%$ ) et le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) (Acros Organics, pureté 99%). Les solvants utilisés sont le 1,4-dioxane ( $\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_8$ ) anhydre (Sigma-Aldrich, pureté  $\geq 99\%$ ), le *n*-pentane ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) (Sigma-Aldrich, pureté  $\geq 99\%$ ) et le THF ( $\text{C}_4\text{OH}_8$ ) anhydre sur tamis moléculaire (Acros Organics, pureté 99.5%).

<sup>11</sup> Pureté estimée par RMN liquide  $^1\text{H}$ , technique décrite dans la section suivante.

La synthèse originale de HB, proposée dans les années 60 [Goubeau 1961], utilise comme solvant le méta-dioxane ou 1,3-dioxane. Elle nécessite une étape de purification en utilisant des solvants comme le diéthyléther et l'éther de pétrole pour aboutir à un produit pur. Plus récemment, le protocole a été adapté par Hügle *et coll.* [2009]. Le *n*-pentane a été plutôt utilisé pour la dernière étape de purification. Nous allons d'abord présenter la synthèse comme elle a été proposée par Goubeau et Ricker [1961], puisqu'elle a été considérée, dans notre étude, comme la synthèse de référence et surtout comme point de départ de nos tentatives.

**Synthèse de Goubeau et Ricker** [Goubeau 1961]. De l'hydrazine hémisulfate et du borohydrure de sodium en quantités équimolaires ont été mis en suspension dans 80 mL de 1,3-dioxane sous agitation vigoureuse pendant environ 70 h. Durant la synthèse, la température du milieu réactionnel est maintenue constante à 30°C grâce à un bain d'huile. Le mélange résultant a été filtré à l'aide d'un verre fritté pour séparer le résidu solide (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de la solution contenant le borane. Cette étape a été suivie par la purification du produit final. Pour cela, Goubeau et Ricker ont reporté une étape de cristallisation de HB à -18°C. A partir du moment où les premiers cristaux de HB sont apparus, environ 200 mL de diéthyléther et deux fois plus d'éther de pétrole ont été ajoutés pour optimiser la cristallisation. L'opération a été répétée plusieurs fois pour récupérer le maximum de produit. Finalement, le solvant a été séparé du solide et les cristaux ont été séchés sous vide dynamique pour extraire le solvant résiduel. Le rendement obtenu a été d'environ 70%.

**Synthèse 1.** Le protocole que nous avons envisagé est semblable à celui que nous venons de décrire mais nous y avons apporté quelques modifications. Les deux précurseurs ont été finement et séparément broyés à l'aide d'un mortier en boîte à gants et transférés dans un ballon Schlenk de 250 mL ( $m[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)] = 21.59 \text{ g}$  et  $m[\text{NaBH}_4] = 10.12 \text{ g}$ ). Ce ballon a été ensuite monté sous une rampe mixte vide/argon surmonté d'un réfrigérant et placé dans un bain d'huile thermostaté à 30°C pour éviter les variations de pression durant la réaction. Par contre, nous avons modifié par rapport à la synthèse précédente le solvant : à la place d'utiliser le 1,3-dioxane, nous avons fait l'ajout de 80 mL de 1,4-dioxane. Le milieu réactionnel a été par la suite mis sous agitation vigoureuse. Le montage a été relié à un bulleur plongé dans de l'huile paraffine pour nous permettre de contrôler l'avancement de la réaction. Après 48 h de réaction, le dégagement gazeux a cessé et la réaction a été

arrêtée. La phase solide a été séparée de la phase liquide en filtrant à l'aide d'un ballon de type Schlenk muni d'un fritté. Le résidu solide a été lavé deux fois avec 10 mL de 1,4-dioxane, et ce afin de nous assurer de la récupération totale de HB obtenu. Un problème s'est alors posé par rapport au protocole de Goubeau et Ricker [1961]. La température de fusion du 1,4-dioxane est 11.95°C, tandis que celle du 1,3-dioxane est -45°C [Lide 2003]. Il ne fut donc pas possible d'effectuer l'étape de cristallisation à froid pour purifier le produit. Nous avons donc modifié le procédé de purification. Nous nous sommes donc inspirés du protocole développé par Hügler *et coll.* [2009]. Nous avons évaporé le dioxane par séchage sous vide dynamique jusqu'à atteindre la limite de solubilité de HB dans ce solvant. Ensuite, nous avons ajouté quelques millilitres de *n*-pentane pour favoriser la cristallisation de HB. Pour finir, nous avons séparé le solvant du solide et répété l'opération autant de fois que nécessaire pour récupérer le maximum de solide. Finalement, nous avons nettoyé plusieurs fois les cristaux avec du *n*-pentane et les avons séchés une nuit sous vide dynamique. Avec ce protocole, nous avons obtenu un rendement d'environ 47% et une pureté  $\geq 99\%$ <sup>12</sup>.

**Optimisations.** Notre première synthèse nous a permis d'obtenir HB pur mais avec faible rendement. Nous avons observé que le mélange des deux poudres en boîte à gants provoquait le déclenchement de la réaction d'une façon non contrôlée. Nous avons donc décidé d'introduire les deux réactifs dans deux ballons de type Schlenk différents et les avons mis en suspension dans 1,4-dioxane séparément. Le mélange des deux suspensions a déclenché la réaction. Le milieu réactionnel a alors été laissé sous agitation vigoureuse pendant 24 h. Ensuite, la réaction a été stoppée. La suite du protocole était alors identique à celui du premier essai. La valeur très faible du rendement nous a conduit à augmenter le temps de réaction jusqu'à 48 h. En outre, nous avons décidé de supprimer l'étape de lavage avec le *n*-pentane. Plusieurs synthèses ont été réalisées avec pour objectif d'augmenter la pureté et le rendement de la synthèse. A chaque fois, plusieurs critères ont été variés et d'autres ont été fixés comme le temps de réaction, la quantité de solvant, la méthode d'addition des deux réactifs pour aboutir à une synthèse avec laquelle nous avons obtenu le plus grand rendement et la plus grande pureté.

---

<sup>12</sup> Pureté estimée par RMN liquide <sup>1</sup>H, technique décrite dans la section suivante.

**Protocole de synthèse retenu.** Concernant la pesée des réactifs, nous avons observé des pertes de matière lors du transfert entre les différentes verreries utilisées. L'hydrazine hémisulfate a donc été directement pesée dans le ballon de type Schlenk pour éviter les pertes. Le borohydrure de sodium a été pesé séparément, dans un tube à essai scellé et préalablement fissuré à l'aide d'une pointe diamant. Sous rampe mixte vide/argon, 150 mL de dioxane ont été ajoutés sur l'hydrazine hémisulfate sous une agitation vigoureuse pour obtenir une bonne suspension. Le tube à essai a ensuite été transféré dans le ballon de type Schlenk, et cassé directement dans le milieu réactionnel. La réaction a été stoppée au bout de 48 h. Le résidu solide a été filtré et lavé avec 50 mL de dioxane. Le filtrat a été évaporé et la poudre obtenue a été séchée une nuit sous vide dynamique. Nous avons obtenu un rendement de 80.3% avec une pureté de 99.6%.

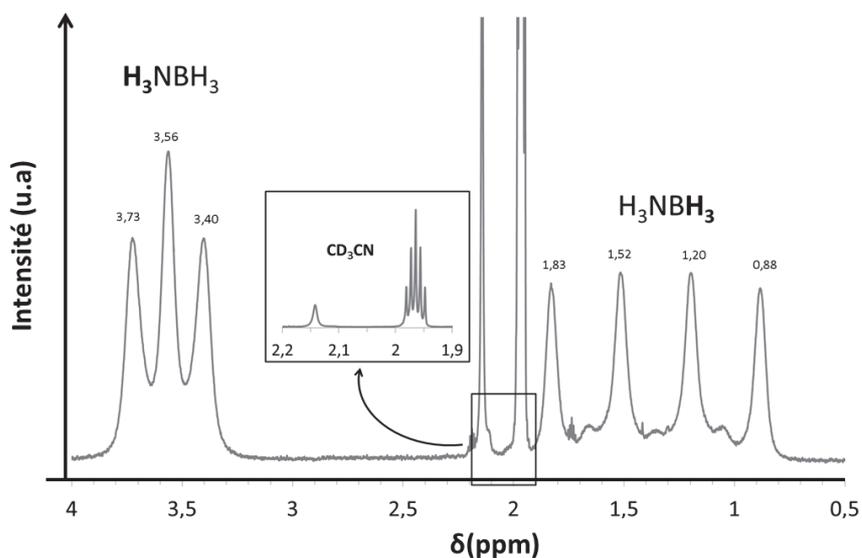
Pour résumer, nous avons réussi à diminuer le nombre d'étapes pour la synthèse de HB, tout en obtenant un très bon rendement réactionnel ( $\geq 80\%$ ) et une très bonne pureté du matériau ( $\geq 99\%$ ). De plus, nous nous sommes affranchis de l'utilisation d'un solvant onéreux, le 1,3-dioxane, en le remplaçant par le 1,4-dioxane, et d'une étape de purification finale. Cela a ainsi permis de réduire le coût et le temps global de synthèse.

### 3. CARACTERISATIONS DE L'AMMONIABORANE

#### 3.1. CARACTERISATIONS STRUCTURALES

##### 3.1.1. RMN LIQUIDE $^1\text{H}$

La structure chimique de AB synthétisé a été analysée par RMN en phase liquide sur le noyau  $^1\text{H}$  dans l'acétonitrile deutéré ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) à  $30^\circ\text{C}$  sur l'appareil Bruker AVANCE-300 muni d'une sonde DUAL  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ , avec une fréquence de 300.13 MHz. Ci-dessous est présenté le spectre RMN de ce composé (Figure 2.2).

Figure 2.2 SPECTRE RMN LIQUIDE  $^1\text{H}$  DE AB.

Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $I = \frac{1}{2}$ , abondance naturelle = 99.98% [Bovey 1988]), nous pouvons constater la présence d'un signal caractéristique de l'entité  $-\text{BH}_x$  sur l'intervalle  $\delta$  entre 0.88 et 1.83 ppm. Ce signal est fortement blindé par la présence de l'atome de bore qui possède une faible électronégativité. Les 3 protons du  $\text{BH}_3$  étant isochrones, ils résonnent identiquement au champ magnétique et apparaissent au même déplacement chimique  $\delta$ . Comme ils sont couplés avec un seul bore, ils subissent un couplage spin-spin. Le signal est alors un quadruplet d'intensité relative 1:1:1:1 à  $\delta = 1.83, 1.52, 1.20$  et 0.88 ppm, respectivement. Ce signal est donc centré à 1.35 ppm. Les intensités relatives nous indiquent que le couplage ne met en jeu qu'un seul atome de bore. La présence de ce quadruplet est uniquement due au spin élevé du  $^{11}\text{B}$   $I = 3/2$  (abondance naturelle = 81.17% [Bovey 1988]). La règle de multiplicité des signaux  $m = 2nI + 1$  est appliquée. Nous avons 1 proton couplé avec 1 bore, ce qui vaut à  $m = 4$  (quadruplet). La constante de couplage  $^1J_{\text{B-H}} = 91$  Hz est caractéristique d'un couplage entre un proton et un bore, et ceci confirme la présence du groupement  $-\text{BH}_3$  de AB [Kennedy 1987].

Nous remarquons également la présence de trois autres « petits » signaux visibles dans le pied du quadruplet avec une intensité plus faible. Ils sont situés aux déplacements chimiques  $\delta = 1.68, 1.35$  et 1.06 ppm correspondant au couplage entre les noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{10}\text{B}$ , l'autre isotope du bore [Ruman 2007]. D'ailleurs, le spin du  $^{10}\text{B}$  est de 3 (abondance naturelle = 18.83% [Bovey 1988]), donc la multiplicité devrait être égale à 7. Nous pouvons donc raisonnablement supposer que les quatre autres signaux sont dissimulés sous

les principaux signaux résultants du couplage avec le  $^{11}\text{B}$ , ce qui nous donnerait un septuplet avec un constante de couplage  $^1J_{10\text{B-H}} = 46 \text{ Hz}$ .

Le triplet centré à  $\delta = 3.56 \text{ ppm}$  est attribué au groupement  $\text{NH}_3$  présent sur AB. Suivant la règle de multiplicité, il faudrait 3 signaux d'intensité 1:1:1 (spin du  $^{14}\text{N} = 1$ , abondance naturelle = 99.63% [Bovey 1988]), avec une constante de couplage  $^1J_{14\text{N-H}} = 50 \text{ Hz}$ . Cependant, nous avons un triplet avec une intensité relative 1:1.2:1. Ceci est dû à un effet de toit, en d'autres termes, c'est la distorsion observée au niveau des signaux des protons voisins qui rentrent en couplage. Nous avons, suite à une intégration normalisée du signal RMN et étant donné l'absence de tout autre signal relatif à une éventuelle impureté, déterminé une pureté pour AB  $\geq 99\%$ .

### 3.1.2. RMN LIQUIDE $^{11}\text{B}$

L'AB a été analysé par RMN en phase liquide sur le noyau  $^{11}\text{B}$  en utilisant un tube coaxial inséré à l'intérieur du tube RMN contenant de l'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$  à  $30^\circ\text{C}$  sur le même appareil que précédemment. La sonde utilisée pour cette expérience est une sonde BBO10 avec une fréquence de 96.29 MHz. Le résultat obtenu est montré à la Figure 2.3.

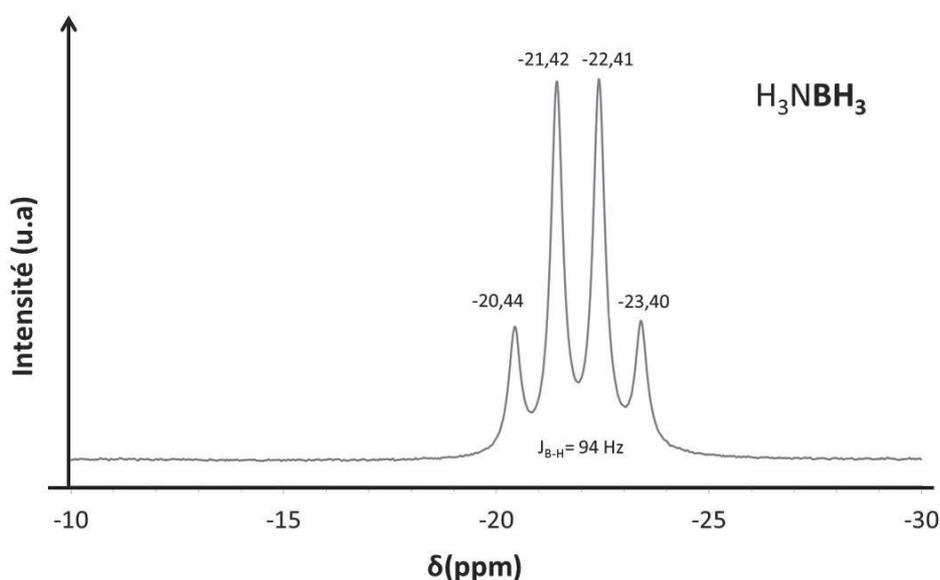


Figure 2.3 SPECTRE RMN LIQUIDE  $^{11}\text{B}$  DE AB.

Nous remarquons un signal sous forme de quadruplet centré à  $\delta = 21.92$  ppm. Ce signal résulte d'un couplage de l'atome de bore  $^{11}\text{B}$  avec les 3 hydrogènes de la fonction  $-\text{BH}_3$ . La multiplicité du signal est donc de 4 avec une intensité relative 1:3:3:1. La présence d'un seul couplage entre le bore et l'hydrogène de  $^1J_{^{11}\text{B-H}} = 94$  Hz est à noter.

### 3.1.3. RMN SOLIDE $^{11}\text{B}$

Pour avoir une information structurale de AB en phase solide, nous avons effectué une analyse RMN solide  $^{11}\text{B}$  à rotation à l'angle magique, à l'aide d'un appareil Varian VNMR400,  $^1\text{H}$  400 MHz,  $^{11}\text{B}$  128.37 MHz, à  $-10^\circ\text{C}^{13}$  comme température au moment de l'analyse, avec une fréquence de rotation du rotor de  $18500$   $\text{tr min}^{-1}$ . Le spectre obtenu est montré à la Figure 2.4.

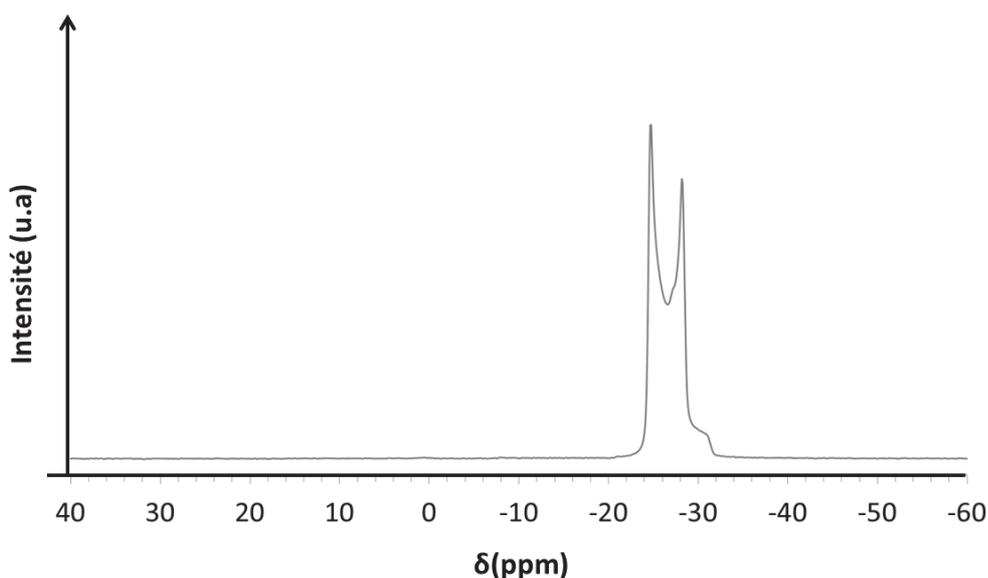


Figure 2.4 SPECTRE RMN SOLIDE  $^{11}\text{B}$  DE AB.

Ce spectre RMN met en évidence un signal qui correspond à AB [Neiner 2010]. D'ailleurs, nous remarquons la présence d'une raie qui correspond à la transition dite centrale entre les états énergétiques  $+1/2$  et  $-1/2$  correspondant à deux orientations distinctes des spins nucléaires par rapport au champ magnétique statique  $B_0$  du spectromètre. La forme de cette raie est due à une perturbation électrique du système des spins nucléaires, appelée

<sup>13</sup> Température à laquelle il n'y a pas eu d'évolution de l'échantillon au cours de la rotation du rotor.

interaction quadripolaire. C'est l'interaction entre le moment quadripolaire électrique du noyau et le gradient du champ électrique au centre de ce dernier. Ce gradient de champ électrique (GCE) est généré par toutes les charges présentes dans l'environnement du noyau en question (noyaux et électrons), ce qui lui permet d'être extrêmement sensible à la géométrie de la répartition des charges [Platzer 2006]. La forme caractéristique de la raie est due à cette dernière interaction (notamment le terme relié au 2<sup>nd</sup> ordre de l'interaction) et reflète un GCE unique au sein du noyau  $^{11}\text{B}$  montrant un ordre local important de par la périodicité cristalline de l'échantillon  $\text{AB}^{14}$ . Il est important de signaler que les interactions quadripolaires sont inversement proportionnelles au champ magnétique imposé [Stowe 2007]. En d'autres termes, l'utilisation d'un champ magnétique plus fort lors de l'analyse (par exemple 18.8 T) permet d'affiner la raie complexe d'AB.

### 3.1.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge (IR) a permis de confirmer les bandes caractéristiques d'AB rapportées dans la littérature [Stuart 2004, Baumann 2005, Stowe 2007]. L'analyse a été effectuée sur un appareil Nicolet 710, avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et une accumulation sur 64 scans. L'analyse a été faite par réflexion totale atténuée en mode transmittance. Le spectre obtenu est montré à la Figure 2.5.<sup>15</sup>

---

<sup>14</sup> Cette interprétation a été faite avec le support d'un collègue M. Eddy DIB (Doctorant à l'INSA-UM2 à Montpellier)

<sup>15</sup> Le spectre comprend le résidu solide d'AB après thermolyse que nous allons exploiter dans la partie suivante.

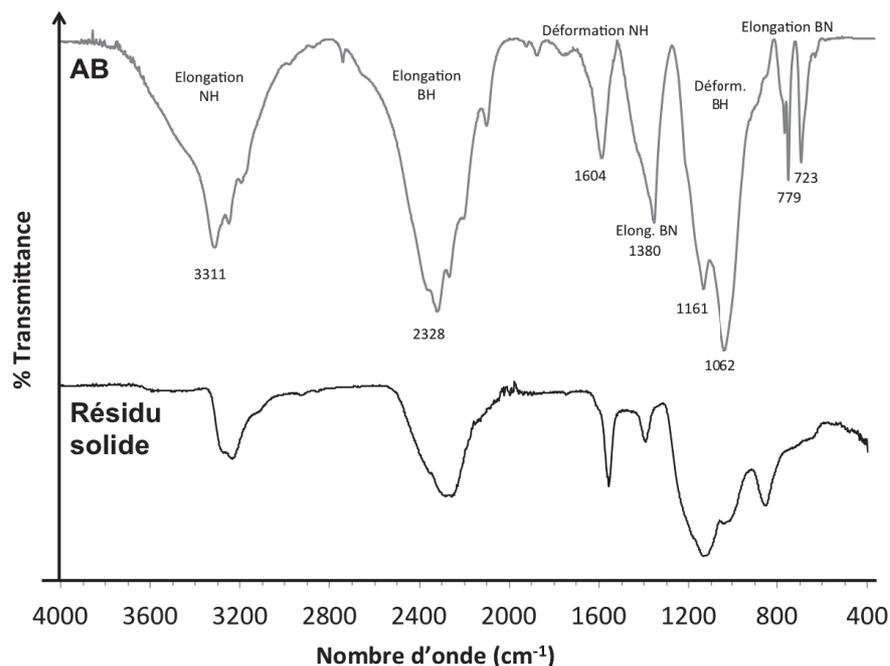


Figure 2.5 SPECTRE IR : DE AB A TEMPERATURE AMBIANTE (PARTIE SUPERIEURE), DU RESIDU SOLIDE APRES TRAITEMENT THERMIQUE A 200°C (PARTIE INFERIEURE).

Le spectre IR enregistré sur le matériau synthétisé confirme les liaisons chimiques et unités structurales de la structure moléculaire généralement reportée pour AB. Nous distinguons la présence de bandes de vibration des liaisons N–H, B–H et B–N en modes d'élongation et de déformation (symétriques et antisymétriques) que nous allons développer ci-après. D'ailleurs, les interactions en mode d'élongation font intervenir des variations des longueurs de liaisons, mais les angles formés par ces liaisons restent constants. Cependant, pour les interactions en mode de déformation, la variation se passe au niveau des angles formés par les liaisons.

En général, un matériau possédant des liaisons hydrogènes ( $H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$ ) donne un spectre IR avec un signal d'élongation X–H (comme N–H et B–H dans le cas de AB) plus ou moins élargie selon sa nature [Stuart 2004]. Dans le cas de l'AB, nous retrouvons ce type d'élongation avec les liaisons N–H et B–H qui apparaissent aux bandes 3311 et 2328  $cm^{-1}$  respectivement (Figure 2.5). Ceci est en corrélation avec les valeurs du nombre d'onde de vibration d'élongation en général [Humbert 2012], qui pour la liaison N–H est égale à 3400  $cm^{-1}$  et pour la liaison B–H est égale à 2500  $cm^{-1}$ .

Nous avons pu indexer ainsi les bandes. Le premier intervalle, compris entre 3380 et 2700  $cm^{-1}$ , correspond aux bandes d'élongation N–H. Le second, entre 2700 et 2000  $cm^{-1}$ ,

correspond aux bandes d'élongations B–H. Le dernier, à des nombres d'ondes inférieurs à  $1700\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux bandes de déformations N–H et B–H et aux bandes d'élongation B–N. Selon la littérature [Komm 1983], le mode d'élongation B–N est attribué aux bandes suivantes  $1380, 1040, 850, 780$  et  $725\text{ cm}^{-1}$ ; le mode de déformation B–H est attribué à la bande  $1110\text{ cm}^{-1}$  [Nakamoto 1978].

### 3.2. CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE

AB a été analysé en diffraction de rayons X sur poudre sur un PANalytical X'pert pro MPD équipé d'un détecteur X'celerator. La radiation utilisée est celle du cuivre  $\text{Cu K}\alpha$  :  $\lambda_1 = 1.5405980\text{ \AA}$  et  $\lambda_2 = 1.5444260\text{ \AA}$ . L'analyse a été effectuée en géométrie Bragg-Brentano. Pour éviter au maximum les orientations préférentielles, nous avons utilisé un porte échantillon avec remplissage par l'arrière. Le pas utilisé était de  $0.016^\circ$  avec une acquisition de 80 s par pas entre  $10^\circ$  et  $70^\circ$  pour les angles  $2\theta$ . Le diffractogramme de l'AB est montré à la Figure 2.6<sup>16</sup>.

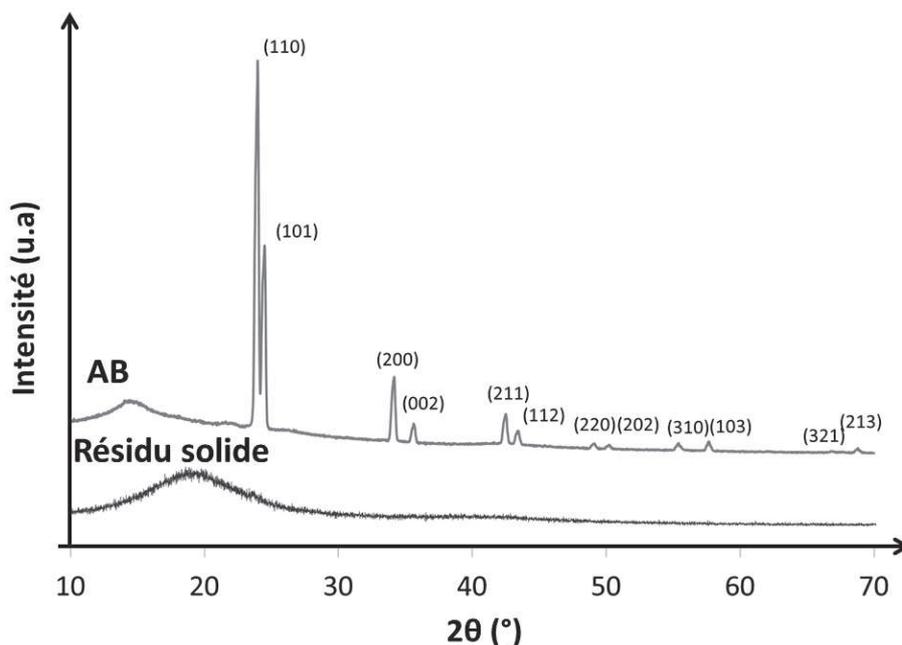


Figure 2.6 DIFFRACTOGRAMMES DRX DE AB (ICDD : 01-074-0894) ET DU RESIDU SOLIDE OBTENU APRES TRAITEMENT THERMIQUE.

<sup>16</sup> Le diffractogramme comprend le résidu solide d'AB après thermolyse que nous allons exploiter dans la partie suivante.

Nous remarquons qu'à température ambiante, l'AB cristallise sous forme quadratique. Ses paramètres de maille sont :  $a = 5.26 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.26 \text{ \AA}$  et  $c = 5.05 \text{ \AA}$ <sup>17</sup>. Son groupe d'espace est *I4mm*, avec les pics de diffraction qui apparaissent principalement à  $2\theta$   $23.9^\circ$  (110),  $24.4^\circ$  (101),  $34.1^\circ$  (200),  $35.6^\circ$  (002),  $42.4^\circ$  (211),  $43.3^\circ$  (112),  $48.9^\circ$  (220),  $50.3^\circ$  (202),  $55.3^\circ$  (310),  $57.7^\circ$  (103),  $66.9^\circ$  (321) et  $68.5^\circ$  (213). Les indices (hkl) sont identiques aux indices signalés par l'ICDD : 01-074-0894. Le volume de maille est égal à  $139.72 \text{ \AA}^3$ . Il est important aussi de noter que nos résultats sont en concordance avec les données bibliographiques sur ce matériau [Shore 1955, Miranda 2007, Li 2013].

### 3.3. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES ET CALORIMETRIQUES

L'analyse thermogravimétrique ATG est une technique qui se base sur la mesure de la perte de masse que subit un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température à une vitesse de chauffage donnée ou dans des conditions isothermes. Elle permet d'identifier les étapes de décomposition thermique ainsi que de mesurer les températures de déshydrogénation. L'analyse calorimétrique différentielle ACD est une technique qui nous permet de déterminer les enthalpies des différents processus thermiques mis en jeu. Grâce à de telles informations, il est possible d'obtenir des indications sur les mécanismes de décomposition.

Les ATG ont été effectuées sur un appareil TGA Q500 (TA instruments) sous flux dynamique d'azote à  $60 \text{ mL min}^{-1}$  et les ACD sur un appareil 2920 MDSC (TA instruments) sous un flux de  $80 \text{ mL min}^{-1}$ . Une rampe de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  a été appliquée pour les analyses jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ <sup>18</sup>. Des creusets en aluminium ont été remplis en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon, puis sertis dans le but d'éviter tout contact avec l'atmosphère lors de son transfert à l'appareil d'ATG. Avant l'analyse, le couvercle du creuset est percé avec une aiguille pour l'évacuation des gaz générés lors de la montée en température. A cause du phénomène de moussage de AB (dû à la fusion et au dégagement

---

<sup>17</sup> Vérifié par un affinement Rietveld.

<sup>18</sup> Nous nous sommes limités à  $200^\circ\text{C}$ , la température, au bout de laquelle, deux équivalents de  $\text{H}_2$  sont dégagés [Wolf 2000, Baitalow 2002, Wang 2008, Staubitz 2010]

gazeux) durant l'analyse, seulement 2 mg de produit ont été systématiquement analysés. Les courbes d'ATG et d'ACD obtenues sont montrées à la Figure 2.7.

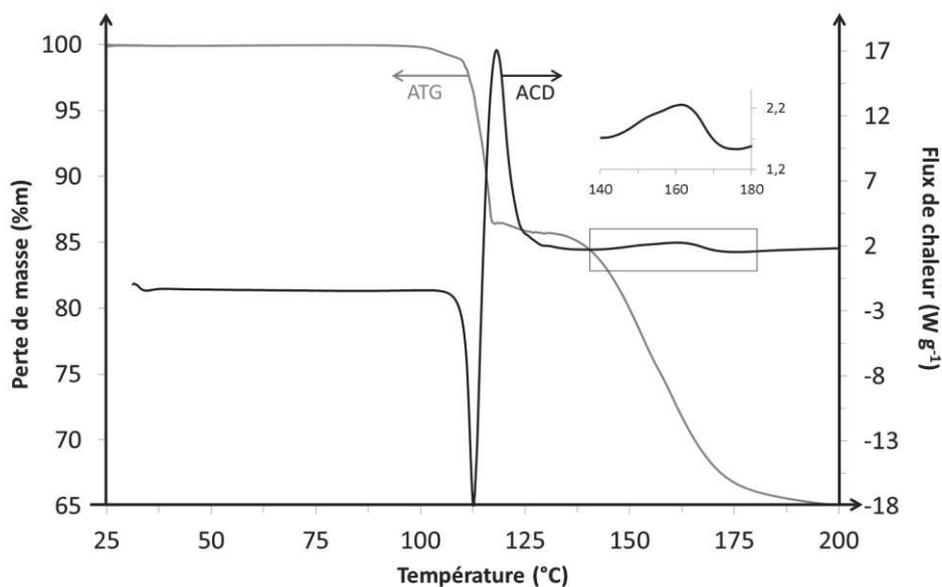


Figure 2.7 ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUE ET CALORIMETRIQUE D'AB ENTRE 25 ET 200°C, A 5°C MIN<sup>-1</sup> SOUS N<sub>2</sub>.

L'analyse thermique montre les deux étapes de décomposition thermolytique de l'AB. Nous remarquons selon les ATG et ACD qu'il est stable entre 25 et 110°C, température à partir de laquelle il subit une 1<sup>ère</sup> perte de masse. Cette perte est continue jusqu'à 130°C. Sa valeur est égale à 15%<sub>m</sub>, ce qui est en corrélation avec la littérature [Hu 1978, Sit 1987, Baitalow 2002]. Cependant, elle est supérieure à 6.5%<sub>m</sub> (perte du 1<sup>er</sup> équivalent d'hydrogène), ce qui s'explique par la formation de gaz secondaires lors de la thermolyse. Cette première décomposition est concomitante à une fusion de l'AB comme illustré par un pic endothermique sur le profil d'ACD [Sit 1987, Baitalow 2002] et d'un pic exothermique juxtaposé. Selon la littérature, ceux-ci résultent du dégagement de H<sub>2</sub> et de la décomposition d'AB en polyaminoborane [Wolf 2000]. L'enthalpie de fusion est déterminée à 8 kJ mol<sup>-1</sup>, et celle de la 1<sup>ère</sup> décomposition est de -13 kJ mol<sup>-1</sup>, ce qui est comparable à la littérature (-21 kJ mol<sup>-1</sup> [Wolf 2000]).

A des températures supérieures à 120°C, l'échantillon subit une deuxième perte de masse continue jusqu'à 200°C. Cette perte est caractérisée en ACD par un pic exothermique (Figure 2.7) et est attribuée à la génération du 2<sup>nd</sup> équivalent d'hydrogène et à la décomposition du polyaminoborane en polyiminoborane [Wolf 2000, Miranda 2007]. Cette décomposition est accompagnée de la formation de gaz secondaires comme la

borazine, diborane et autres produits volatiles [Baitalow 2002, Baumann 2005]. L'enthalpie de cette décomposition est déterminée à  $-1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### 3.4. CARACTERISATION DU RESIDU SOLIDE DE LA THERMOLYSE DE L'AB

Avoir la possibilité de recycler un matériau est essentiel, pour lui donner de la viabilité technologique, économique et environnementale dans le domaine du stockage chimique de l'hydrogène implique une connaissance de la nature du résidu solide.

A ce jour, différentes caractérisations ont été effectuées sur le résidu solide de la thermolyse de AB [Hu 1978, Sit 1987, Wolf 2000, Baitalow 2006, Miranda 2007, Demirci 2011]. Une composition non-uniforme d'un résidu solide amorphe a été signalée par Geanangel *et coll.* [1985]. Cependant, Baumann *et coll.* [2005] ont démontré que ce résidu solide est constitué d'un polymère à base de bore et d'azote ayant une constitution qui varie selon les conditions du traitement thermique. La nature exacte de ce résidu solide reste encore inconnue du fait qu'il est insoluble dans les solvants organiques (THF, dioxane, toluène, etc.) et s'hydrolyse au contact de l'eau ou d'alcool [Pusatcioglu 1977, Komm 1983]. Ainsi, sa caractérisation est difficile avec les techniques courantes d'analyse en phase solide.

Le résidu solide a été analysé par spectroscopie IR, dans les mêmes conditions que pour AB brut. La comparaison des spectres obtenus à température ambiante et après traitement thermique est montrée à la Figure 2.5 (page 72). Nous remarquons que les bandes correspondantes aux spectres du résidu solide ont leur intensité relative plus faible que celle pour les bandes d'AB. Les bandes dans la région comprise entre  $3000$  et  $3600 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la zone des modes d'élongation des liaisons N–H, ont fortement diminuées en intensité. Cela s'explique par la décomposition de cette fonction lors du traitement thermique. Dans la région des modes d'élongation B–H, entre  $2470$  et  $2600 \text{ cm}^{-1}$ , la diminution dans l'intensité des bandes suggère un système moins complexe qu'une fonction  $\text{BH}_3$ , c'est-à-dire comme une fonction  $\text{BH}_2$  ou  $\text{BH}$ , confirmant la formation d'un réseau polymérique comme le polyamino- et polyimino-borane [Demirci 2011].

Nous avons étudié la structure du résidu solide par diffraction de rayons X, dans les mêmes conditions expérimentales que celles pour AB. Le diffractogramme obtenu (Figure 2.6

page 73) montre une structure amorphe (absence des pics de diffractions de l'AB). Cela suggère la nature polymérique pour ce résidu solide.

## 4. CARACTERISATIONS DE L'HYDRAZINE BORANE

### 4.1. CARACTERISATIONS STRUCTURALES

#### 4.1.1. RMN LIQUIDE $^1\text{H}$

La structure chimique de l'hydrazine borane (HB) après les différentes optimisations a été analysée par RMN en phase liquide sur le noyau  $^1\text{H}$  dans l'acétonitrile deutéré ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) à  $30^\circ\text{C}$  sur le même appareil de RMN et dans les mêmes conditions que dans le cas de l'AB. Le spectre obtenu est présenté à la Figure 2.8.

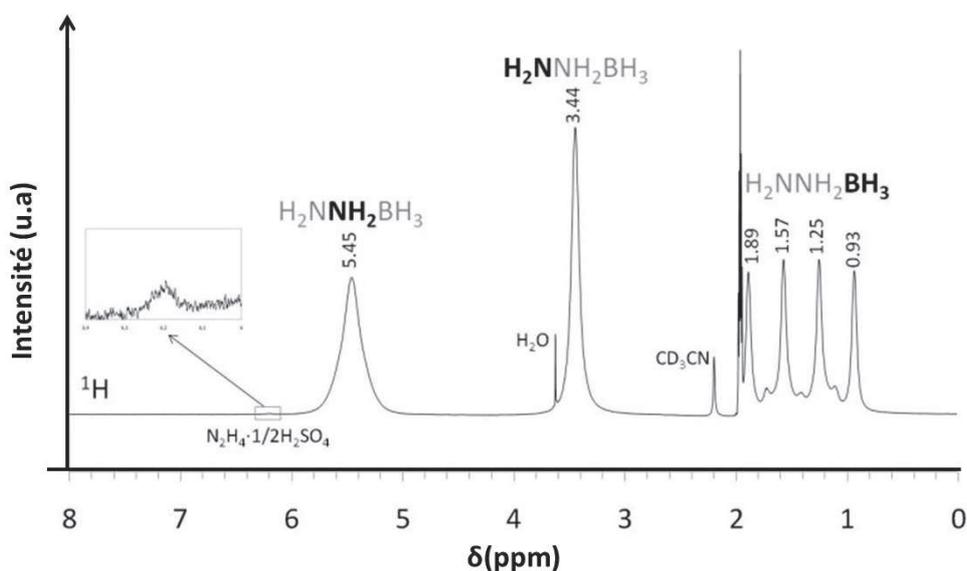


Figure 2.8 SPECTRE RMN LIQUIDE  $^1\text{H}$  DE HB.

La première identification que nous pouvons faire sur ce spectre est la présence d'un signal du groupement  $-\text{BH}_x$  sur l'intervalle  $\delta$  entre 0.8 et 1.89 ppm, qui est fortement blindé par la présence de l'atome de bore. Le signal est équivalent à un quadruplet d'intensité relative 1:1:1:1 à  $\delta = 1.89, 1.57, 1.25$  et  $0.93$  ppm, respectivement. Ce quadruplet est centré à 1.41 ppm. Sa présence est uniquement due au spin élevé du  $^{11}\text{B}$  qui est de  $3/2$ . La constante de couplage  $^1J_{\text{BH}} = 95$  Hz met en évidence un couplage entre un proton et un bore, et est en bon accord avec la constante de couplage  $^1J_{\text{BH}} = 94$  Hz caractéristique du groupement  $\text{BH}_3$ .

[Kennedy 1987]. A noter que le signal présent à  $\delta$  entre 1.95 et 2.15 ppm correspond au solvant deutéré utilisé.

Nous remarquons également la présence de trois autres signaux visibles d'intensité plus faible au pied du quartet, aux déplacements chimiques  $\delta = 1.72, 1.42$  et  $1.12$  ppm. Ceux-ci correspondent au couplage entre les noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{10}\text{B}$  [Ruman 2007]. Le spin du  $^{10}\text{B}$  devrait avoir une multiplicité de 7. Nous pouvons donc supposer que les quatre autres signaux sont cachés par les principaux signaux ( $^1J_{10\text{BH}} = 47$  Hz) [Kennedy 1987].

Les deux signaux à  $\delta = 3.44$  et  $5.45$  ppm sont attribués aux groupements  $\text{NH}_2$ . Les signaux sont caractéristiques de ceux de protons labiles, ici des groupements  $\text{NH}_2$  ce qui explique l'absence de multiplicité. Le signal apparaissant dans la zone la plus déblindée, à  $\delta = 5.45$  ppm, est attribué aux protons présents sur le groupement central  $-\text{NH}_2-$ . En effet, l'atome de bore attire le doublet libre de l'azote en formant une liaison dative [Li 2013]. Cette liaison déblindé les protons liés à cet azote et provoque la résonance du proton vers les champs faibles (les déplacements chimiques élevés). Le cas est inversé pour les protons présents sur le groupement terminal  $-\text{NH}_2$ . Le signal est alors plus blindé par la présence des deux atomes d'azote et provoque la résonance des protons vers les champs plus élevés.

#### 4.1.2. RMN $^1\text{H}$ DOSY

Une spectroscopie de diffusion par RMN  $^1\text{H}$  DOSY<sup>(19)</sup> a été effectuée. Le spectre est montré à la Figure 2.9.

---

<sup>19</sup> DOSY : Diffusion Ordered Spectroscopy.

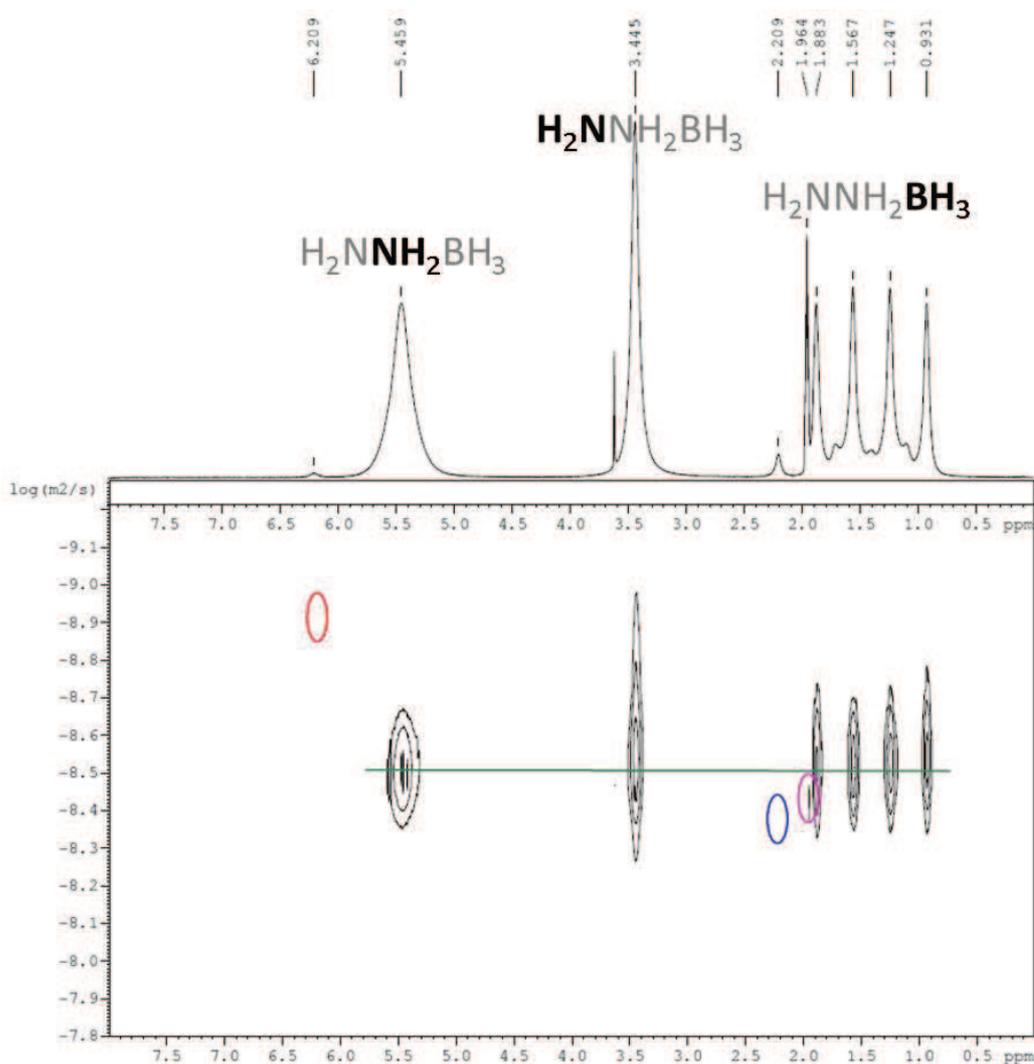


Figure 2.9 SPECTRE DOSY DE LA RMN LIQUIDE  $^1\text{H}$  DE L'HB.

Cette technique de spectroscopie permet de mesurer les coefficients de diffusion des molécules présentes dans le tube RMN et ainsi de séparer les signaux pour les attribuer aux différentes molécules présentes dans l'échantillon [Nilsson 2008]. Le principe consiste à appliquer un gradient de champ magnétique le long du tube RMN dans le but d'obtenir les positions des molécules. Si nous appliquons ce même gradient après un temps donné, nous pouvons connaître la nouvelle position de ces molécules et par conséquent, obtenir son coefficient de diffusion. Chaque molécule ayant son propre coefficient de diffusion, nous pouvons facilement distinguer deux molécules en traçant, sur un graphique en 2D, le signal RMN en fonction du coefficient de diffusion (Figure 2.9) et donc, attribuer les signaux. Sur ce spectre, nous remarquons que les principaux signaux ont le même coefficient de diffusion (ligne verte). Ils appartiennent donc à la même molécule, dans notre cas HB. Les signaux entourés en violet et bleu sont attribués au solvant. Le signal au déplacement

chimique de 6.2 ppm (entouré en rouge) s'explique par la présence d'impureté. Nous avons observé la présence de ce signal d'intensité variable sur tous les spectres RMN du proton de toutes les synthèses de HB. Le signal a l'apparence de celui d'un proton labile (large et sans multiplicité) et peut appartenir à un groupement  $\text{-NH}_2$ . Or, le seul composé possédant ce groupement présent dans le milieu réactionnel est l'hydrazine hémisulfate. Cela nous a donc permis, par intégration normalisée de ce signal et de celui du groupement  $\text{-NH}_2$  de HB, d'obtenir la pureté relative de notre matériau ( $\geq 99\%$ ).

#### 4.1.3. RMN LIQUIDE $^{11}\text{B}$

Dans le but de confirmer le nombre de protons liés au bore ainsi que la présence éventuelle de borates formés en présence d'eau ou autre impureté à base de bore,  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  a été analysé par RMN en phase liquide autour du noyau  $^{11}\text{B}$  dans de l'acétonitrile à  $30^\circ\text{C}$  sur le même appareil que précédemment et dans les mêmes conditions. Le résultat obtenu est montré à la Figure 2.10.

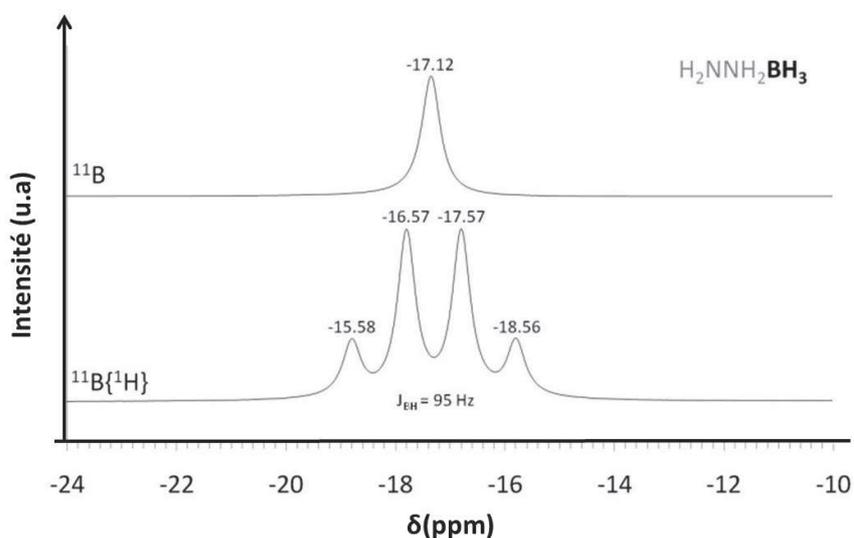


Figure 2.10 SPECTRE RMN LIQUIDE  $^{11}\text{B}$  DE HB AVEC COUPLAGE EN PROTON (PARTIE BASSE) ET SANS COUPLAGE (PARTIE HAUTE).

Pour le spectre RMN  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ , nous remarquons un signal sous forme de quadruplet centré à  $\delta = -17.01$  ppm. Ce signal résulte d'un couplage de l'atome de bore  $^{11}\text{B}$  avec les 3 hydrogènes de la fonction  $\text{-BH}_3$ . Ceci confirme la multiplicité du signal de 4, avec une intensité relative des pics du quadruplet de 1:3:3:1 et la présence d'un seul couplage entre le bore et l'hydrogène de  $^1J_{^{11}\text{B}-\text{H}} = 94$  Hz. Ceci est en accord avec le spectre du bore  $^{11}\text{B}$

non-couplé à  $^1\text{H}$  où nous remarquons l'existence d'un singulet à  $\delta = -17.12$  ppm. Par conséquent, ces résultats confirment l'absence de borate ou autre impureté à base de bore dans notre produit final.

#### 4.1.4. RMN SOLIDE $^{11}\text{B}$

Pour avoir une information structurale de HB en phase solide, nous avons effectué une analyse RMN solide  $^{11}\text{B}$  à rotation à l'angle magique à l'aide du même appareil utilisé pour AB et dans les mêmes conditions expérimentales. Le résultat est montré à la Figure 2.11.

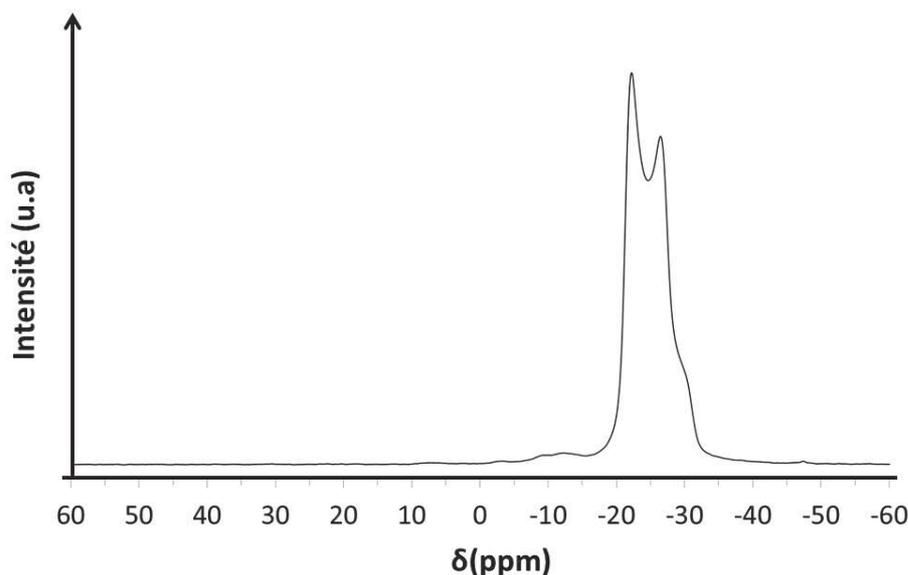


Figure 2.11 SPECTRE RMN SOLIDE  $^{11}\text{B}$  DE HB.

Ce spectre RMN du  $^{11}\text{B}$  nous révèle une raie similaire à celle obtenue pour l'échantillon AB. La forme caractéristique de la raie rappelle l'interaction quadripolaire de l'atome de bore (notamment le terme correspondant au second ordre de l'interaction) et reflète un gradient de champ électrique (GCE) unique au sein du noyau de bore  $^{11}\text{B}$  montrant un ordre important dû à la périodicité cristalline de HB. Ceci confirme la présence du groupement  $-\text{BH}_3$ . Nous observons par ailleurs la présence de petits épaulements vers les déplacements chimiques  $\delta = -10$  et  $-45$  ppm. Ces raies indiquent la présence d'impuretés à base de bore tétracoordiné [Stowe 2007]. Ceux-ci peuvent être générés suite à la grande vitesse de rotation du rotor lors de l'analyse, induisant alors une décomposition d'une faible quantité de HB.

#### 4.1.5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Nous avons analysé notre échantillon par spectroscopie IR. L'analyse a été faite sur le même spectromètre et dans les mêmes conditions que pour AB. Le spectre obtenu est montré à la Figure 2.12<sup>20</sup>.

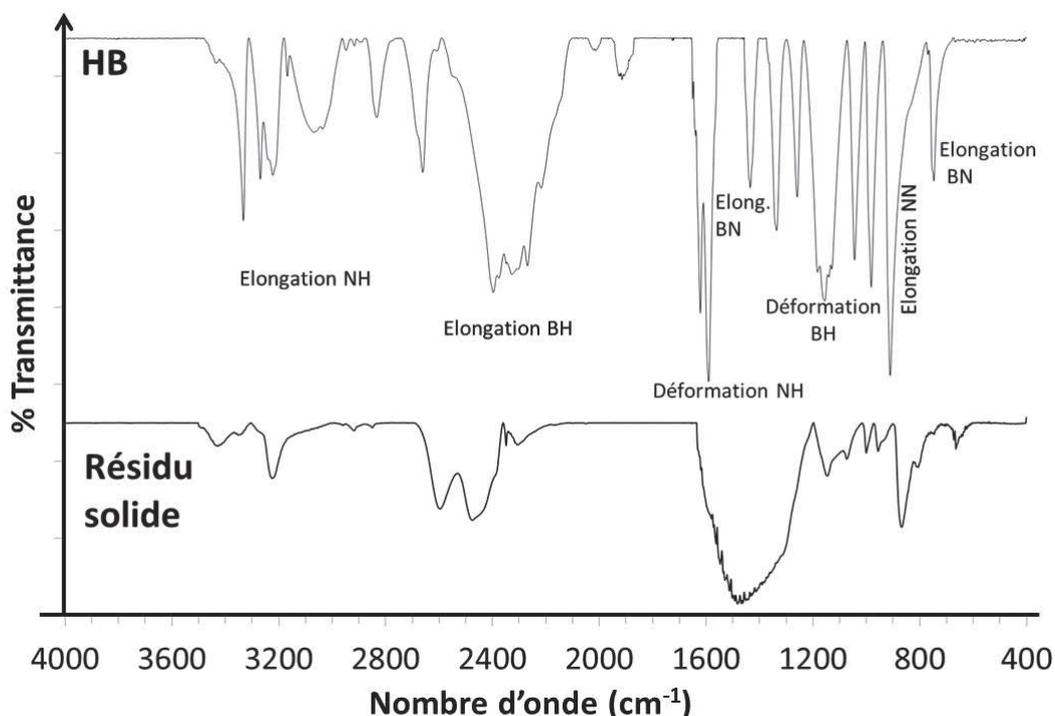


Figure 2.12 SPECTRE IR : DE HB A TEMPERATURE AMBIANTE (PARTIE SUPERIEURE), DU RESIDU SOLIDE APRES TRAITEMENT THERMIQUE A 200°C (PARTIE INFERIEURE).

Ce spectre nous révèle les différentes bandes de vibration caractéristiques des liaisons entre les atomes d'azote, de bore et d'hydrogène. Les bandes à 3400 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux bandes d'élongations des liaisons N-H. Les bandes entre 2500 et 2000  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux bandes d'élongations des liaisons B-H. Nous pouvons aussi identifier les bandes de déformation des liaisons N-H et B-H qui apparaissent dans l'intervalle de nombre d'onde 1700 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Dans la littérature, la bande d'élongation de la liaison N-N est à 1080  $\text{cm}^{-1}$  [Deng 2003], ce qui est en accord avec les données rapportées par Goubeau et Ricker [1961]. En outre, deux autres bandes ont été aussi identifiées à 910 et 750  $\text{cm}^{-1}$  pour les modes d'élongation de N-N et BN-N respectivement [Goubeau 1961].

<sup>20</sup> Le spectre comprend le résidu solide d'HB après thermolyse que nous allons exploiter dans la partie suivante.

Le spectre de HB révèle également une bande intense à  $982\text{ cm}^{-1}$ , qui pourrait correspondre aux modes d'élongation B–N. D'après la littérature, les bandes attribuées à ce genre d'élongation apparaissent aux nombres d'onde suivant : 1440, 1380, 1040, 850, 780 et  $725\text{ cm}^{-1}$  [Komm 1983, Baumann 2005, Fazen 1995]. Nous retrouvons ces bandes à 1440, 1044, 910 et  $747\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre à la Figure 2.12. Ainsi nous confirmons la présence de HB.

#### 4.2. CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE

L'hydrazine borane a été également analysée par DRX sur poudre en utilisant le même diffractogramme que précédemment, et dans les mêmes conditions. Le pas utilisé était de  $0.02^\circ$  avec une acquisition de 300 s par pas. Le diffractogramme est montré à la Figure 2.13.

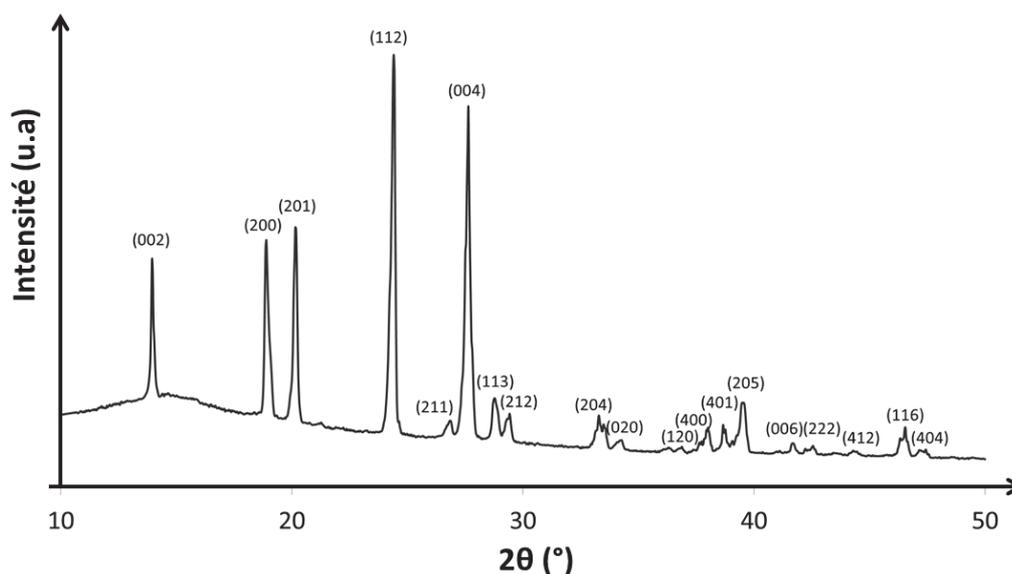


Figure 2.13 DIFFRACTOGRAMME DRX DE HB (ICDD : 01-072-2181).

Nous remarquons qu'à température ambiante, HB cristallise dans une structure orthorhombique. Son groupe d'espace est  $Pbcn(60)$ . Ses paramètres de maille sont comme suit:  $a = 12.97\text{ \AA}$ ,  $b = 5.06\text{ \AA}$  et  $c = 9.51\text{ \AA}$ . Ces paramètres sont similaires à celui du composé rapporté par l'ICDD : 01-072-2181 avec  $a = 9.53\text{ \AA}$ ,  $b = 5.12\text{ \AA}$  et  $c = 13.01\text{ \AA}$ , les pics de diffractions apparaissant à  $2\theta$   $13.6^\circ$  (002),  $18.6^\circ$  (200),  $19.8^\circ$  (201),  $23.9^\circ$  (112),  $26.4^\circ$  (211),  $27.4^\circ$  (004),  $28.5^\circ$  (113),  $29.1^\circ$  (212),  $33.3^\circ$  (204),  $35.1^\circ$  (020),  $36.3^\circ$  (120),

37.7° (400), 38.4° (401), 39.4° (205), 41.6° (006), 42.3° (222), 44.1° (412), 46.4° (116), 47.2° (404). Le volume de maille est égal à 625.65 Å<sup>3</sup>.

L'analyse et la résolution structurale ont été effectuées à l'IEM. La structure révèle une orientation tête-à-queue tous les deux plans cristallographiques entre les différentes molécules de HB. Ceci permet la formation d'un réseau intermoléculaire entre les hydrogènes protiques (H<sup>δ+</sup>) présents sur l'azote et les hydrogènes hydrures (H<sup>δ-</sup>) présents sur le bore (H<sup>δ+</sup>...H<sup>δ-</sup>). La distance intermoléculaire moyenne entre les hydrogènes a été estimée à 2.25 Å en moyenne. Cette valeur est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals pour des atomes d'hydrogène 2.4 Å, ce qui est en corrélation avec les données de spectroscopie IR. La présence de ce réseau permet la stabilisation du borane et favorise les réactions intermoléculaires lors de la thermolyse [Peng 2008].

### 4.3. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES ET CALORIMETRIQUES

Le comportement thermique de HB a été étudié dans le but d'évaluer son potentiel comme matériau de stockage chimique de l'hydrogène et de constater s'il s'avère tout aussi intéressant pour la suite de notre étude. L'analyse thermogravimétrique ATG a été effectuée sur un appareil de modèle Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000 Perkin Elmer<sup>21</sup>. L'analyse calorimétrique ACD a été enregistrée par le même appareillage que dans le cas de l'AB. Une rampe de 5°C min<sup>-1</sup> a été appliquée pour les analyses jusqu'à 400°C. Les creusets en aluminium ont été préparés de la même façon que celle détaillée précédemment. A cause du phénomène de moussage de HB (fusion et dégagement gazeux) durant la montée en température, seulement 2 mg de produit ont été analysés. La sortie du four a été reliée à un spectromètre de masse (MS Omnistar Balzers instrument), ce qui nous a renseigné sur la nature des gaz générés. Le résultat obtenu est montré à la Figure 2.14.

---

<sup>21</sup> A noter que l'ATG a été effectuée au Japon par Prof. T. Ichikawa de l'Université de Hiroshima. En effet, l'ATG dont nous disposons n'est pas couplé à un spectromètre de masse (mais un spectroscopie IR) et ne permet donc pas l'analyse des gaz. Sinon, toutes les autres ATG ont été effectuées au laboratoire.

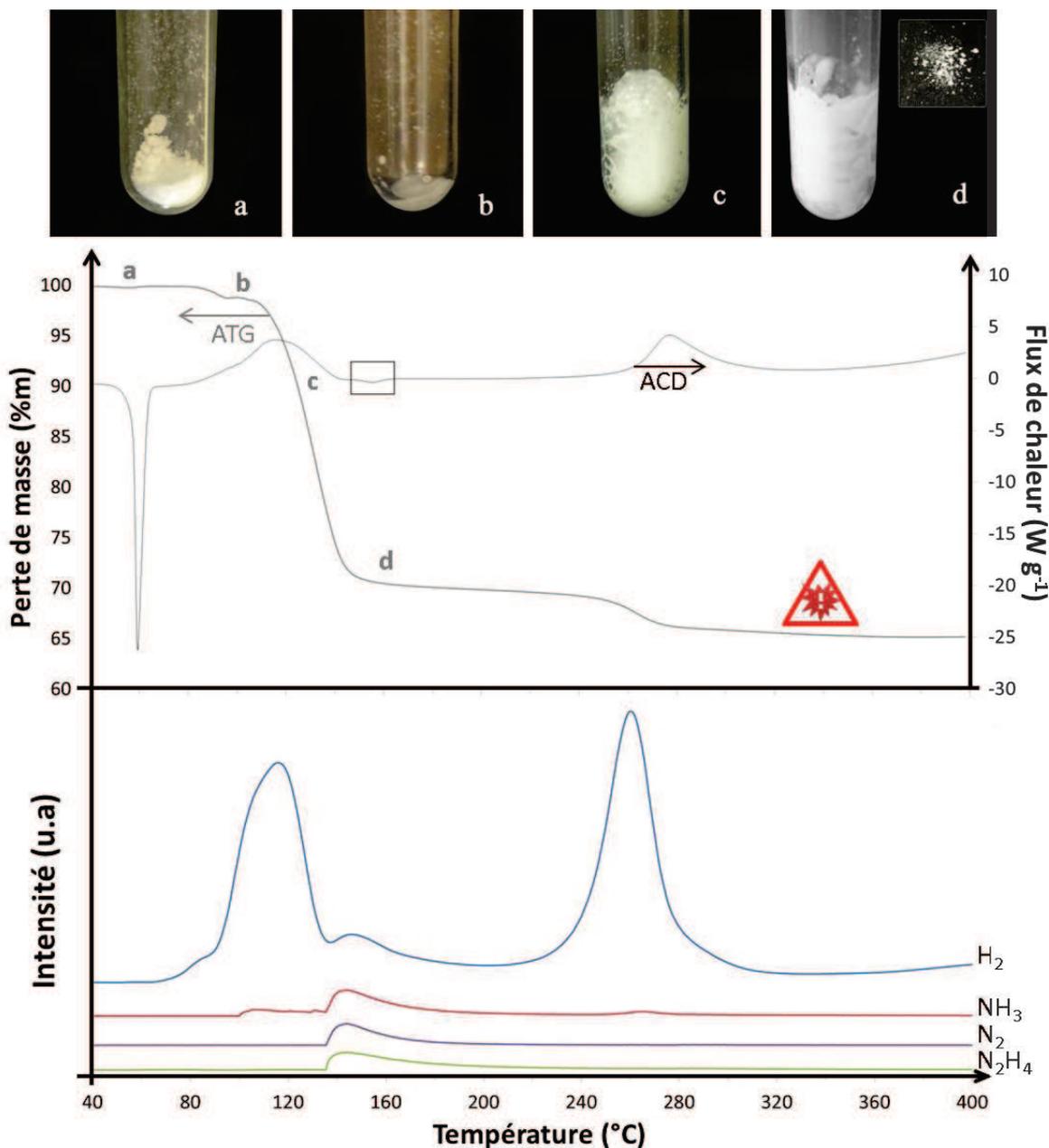


Figure 2.14 ANALYSES THERMOGRAVIMÉTRIQUES ET CALORIMÉTRIQUES DE HB ; LES PHOTOS NUMÉRIQUES DES DIFFÉRENTS ÉTATS PHYSIQUES DE HB LORS DU TRAITEMENT THERMIQUE SONT PRÉSENTÉES À LA PARTIE SUPÉRIEURE. NOUS AVONS AJOUTÉ ENSUITE LES DEUX PROFILS D'ATG ET D'ACD. LE SPECTRE DE MASSE DES SOUS-PRODUITS GAZEUX EST MONTRÉ À LA PARTIE INFÉRIEURE.

L'analyse thermique nous montre que l'hydrazine borane se décompose en plusieurs étapes successives, en libérant H<sub>2</sub>, mais également des impuretés comme de l'ammoniac NH<sub>3</sub>, de l'hydrazine N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et de l'azote N<sub>2</sub>. HB est stable jusqu'à 60°C, température à laquelle il subit une 1<sup>ère</sup> perte de masse jusqu'à 87°C, donnant lieu à la libération de 1.2%*m* de H<sub>2</sub>. Une seconde perte de masse, beaucoup plus importante que la 1<sup>ère</sup> (28.7%*m*), est identifiée entre 95 et 130°C. Elle est associée à la libération de H<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>. La perte de masse

(1.5%*m*) de la troisième étape entre 130 et 248°C rend compte de la libération d'un mélange de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Entre 248 et 280°C, une perte est identifiée sous forme de dégagement d'un mélange de H<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, correspondant à 4.3%*m*. Finalement, la dernière étape, la plus lente, correspond à une perte lente de H<sub>2</sub> pur jusqu'à 400°C. Il n'y a pas eu de détection de borazine (N<sub>3</sub>B<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, *m/z* = 81) sur tout l'intervalle de température. La décomposition thermique de HB s'accompagne d'un changement d'état du composé, qui était sous forme de poudre (Figure 2.14, Etape « a ») à température ambiante. Il fond vers 60°C et ceci est clairement mis en évidence à la Figure 2.14 (Etape « b »). Au-dessus de cette température, HB mousse (Figure 2.14, Etape « c ») pour se solidifier à partir de 160°C (Figure 2.14, Etape « d »).

Il convient de noter que l'utilisation d'un creuset en aluminium limite la température maximale d'analyse à 400°C pour ne pas risquer des phénomènes de diffusion de l'aluminium dans l'échantillon ( $T_{\text{fusion}} = 660^\circ\text{C}$ ) [Simpson 1987]. Par conséquent, la comparaison de l'ATG et de la DSC ne peut se faire que jusqu'à cette température. La première étape de décomposition qui débute à 60°C est concomitante à un phénomène endothermique. Au regard du pic endothermique bien étroit en ACD et de la perte de masse peu significative associée en ATG, ce phénomène confirme la fusion de HB. Une enthalpie de 15 kJ mol<sup>-1</sup> est enregistrée pour cette fusion.

La seconde étape correspond à la libération de H<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>. Elle suit un processus exothermique d'environ -20 kJ mol<sup>-1</sup>.

Concernant la troisième étape, la plus lente comprise dans l'intervalle de température 130 et 248°C pour laquelle une évolution de H<sub>2</sub>, de NH<sub>3</sub>, de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub> est détectée, nous remarquons une faible variation de la ligne de base (encadré noir à la Figure 2.14), ce qui correspondrait à un phénomène exothermique. La variation étant trop faible, il est compliqué d'intégrer ce signal pour obtenir l'énergie correspondante. Nous pouvons noter que juste avant ce phénomène une faible variation de la ligne de base correspondant à un processus endothermique est visible. Ceci pourrait être dû à la solidification de HB après fusion.

La quatrième étape, entre 248 et 280°C durant laquelle du H<sub>2</sub> et du NH<sub>3</sub> sont émis, est exothermique, avec un  $\Delta H = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Des analyses à des vitesses de chauffage

différentes (1, 3, 5 et  $7^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )<sup>22</sup> ont été faites pour comparer les valeurs d'énergie. Celles-ci sont cohérentes entre elles : 15-17  $\text{kJ mol}^{-1}$  pour la fusion, 19-22  $\text{kJ mol}^{-1}$  pour la principale décomposition et 14-15  $\text{kJ mol}^{-1}$  pour la troisième étape.

#### 4.4. CARACTERISATIONS DU RESIDU SOLIDE DE LA THERMOLYSE DE L'HB

Malgré les difficultés auxquelles nous nous attendions, nous nous sommes intéressés à analyser le résidu solide obtenu après avoir chauffé le deuxième borane : HB. Ceci a eu lieu suite à un traitement thermique à  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$ , sous atmosphère d'azote. Les différentes caractérisations de ce résidu sont présentées comme suit.

Dans les mêmes conditions que pour HB brut, le résidu solide a été analysé par spectroscopie IR. La comparaison des spectres obtenus à température ambiante et après traitement thermique est montrée à la Figure 2.12. Sur le spectre, nous remarquons en premier lieu que les bandes dans la région comprise entre 3000 et  $3600\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la zone des modes d'élongation des liaisons N–H, ont fortement diminué en intensité. Cela confirme la perte de cette fonction lors du traitement thermique, suite à la formation de  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Le signal à  $3220\text{ cm}^{-1}$  est étroit, ce qui peut indiquer que la liaison N–H est impliquée dans la formation d'un polymère [Hügler 2009]. Ceci est caractéristique d'une liaison B–N réticulée comme dans le cas du polyborazylène [Fazen 1995, Duperrier 2006]. Cela indiquerait qu'un réseau de liaisons B–N polymériques est en cours de formation. Dans la région des modes d'élongation B–H, entre  $2470$  et  $2600\text{ cm}^{-1}$ , nous observons une diminution dans l'intensité des bandes, ce qui suggère un système moins complexe qu'une fonction  $\text{BH}_3$ , c'est-à-dire comme une fonction  $\text{BH}_2$  ou  $\text{BH}$ , confirmant la formation d'un réseau polymérique comme le polyamino- et le polyimino-borane [Demirci 2011]. Ces observations sont en accord avec celles faites par Goubeau et Ricker [1961], qui suggèrent la formation de polymères cycliques composés à 4, 5 ou 6 atomes de B et N (Figure 2.15).

---

<sup>22</sup> Pour des raisons de concision mais aussi parce que les résultats obtenus étaient similaires, nous avons décidé de ne pas présenter les courbes ici. Celles-ci sont annexées en fin de manuscrit.

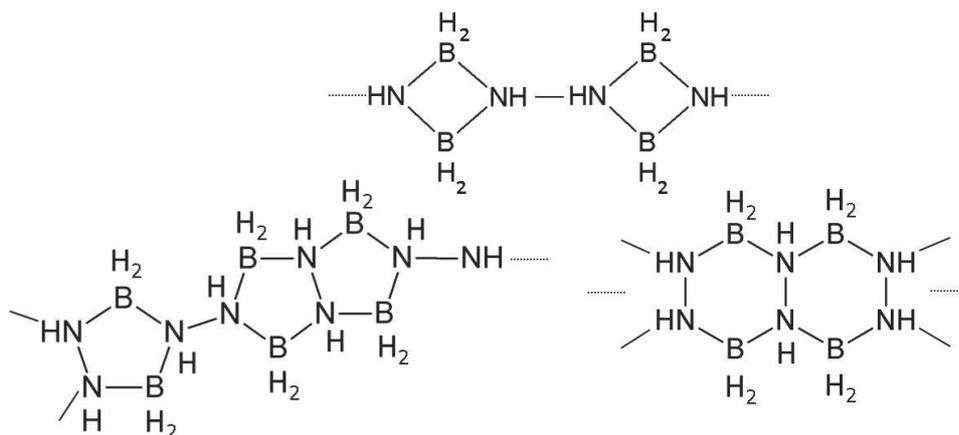


Figure 2.15 STRUCTURES CHIMIQUES DES DIFFÉRENTES UNITÉS DE RÉPÉTITION DE POLYMERES CYCLIQUES SUSCEPTIBLES DE SE FORMER LORS DE LA THERMOLYSE DE HB. CES UNITÉS DE RÉPÉTITION SONT CONSTITUÉES DE 4, 5 OU 6 ATOMES DE BORE ET AZOTE. CELLES-CI ONT INITIALEMENT ÉTÉ SUGGÉRÉES PAR GOUBEAU ET RICKER [1961].

Par spectroscopie RMN solide  $^{11}\text{B}$ , nous avons analysé les résidus solides dans les mêmes conditions que les analyses déjà rapportées. Celui-ci est montré à la Figure 2.16. L'attribution des signaux a été faite par comparaison avec celles trouvées dans la littérature pour AB, le polyborazylène et des polymères amorphes à base de bore et d'azote [Stowe 2007, Gervais 2001, 2004]. Gervais *et coll.* [2004] ont déterminé la présence d'un signal correspondant à un bore tétracoordiné tel que  $\text{BN}_2\text{H}_2$  et  $\text{BNH}_3$  entre -20 et 0 ppm, et un autre signal correspondant à un environnement du bore tricoordiné  $\text{BN}_3$  et  $\text{BN}_2\text{H}$  au déplacement chimique compris entre 0 et 40 ppm. Le spectre obtenu du résidu solide possède également ces deux environnements. L'environnement tétracoordiné pourrait correspondre à la formation d'un polymère linéaire de type polyaminoborane et l'environnement tricoordiné pourrait correspondre à un polymère cyclique de type polyborazylène, ce qui rend la constitution du résidu solide complexe.

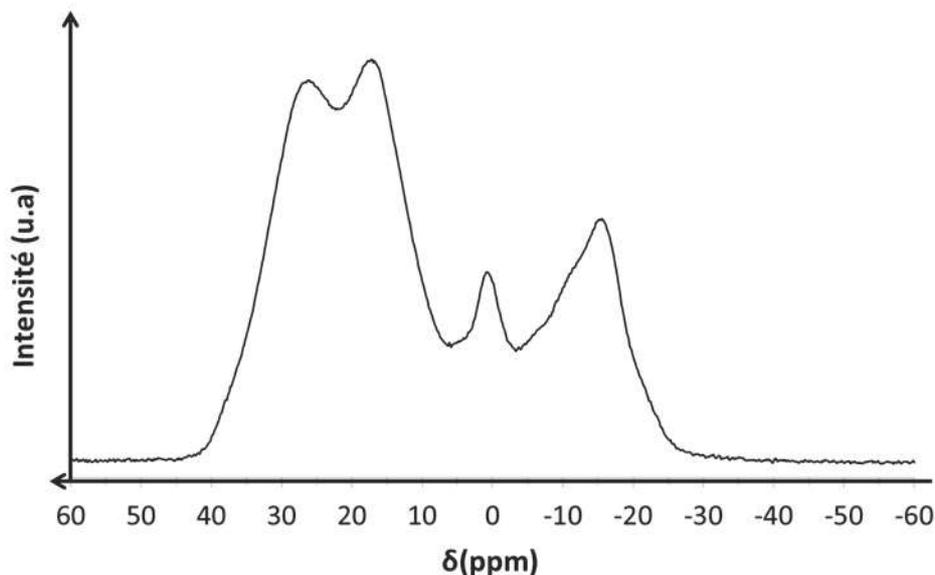


Figure 2.16 SPECTRE RMN SOLIDE  $^{11}\text{B}$  DU RESIDU SOLIDE APRES TRAITEMENT THERMIQUES DE HB A 200°C.

Pour aller encore plus loin dans l'analyse de résidus solides, nous avons cherché à préparer le solide se formant autour de 400°C (plateau de la courbe ATG à la Figure 2.14). Pour se faire, nous avons pesé 100 mg de HB et, transférés dans une nacelle de nitrure de bore, cet échantillon a été calciné sous atmosphère inerte à 5°C min<sup>-1</sup> jusque 400°C. Après refroidissement, le solide blanc obtenu a été transféré en boîte à gants. Lors du transfert de la nacelle vers un petit flacon, le solide a détonné au contact de la spatule. Lors d'une autre tentative de préparation, le tube du four a implosé quand la température de 350°C a été dépassée. Pour des raisons évidentes de sécurité, nous avons alors abandonné toute velléité pour former et caractériser ce résidu en question. Ces expériences ont toutefois démontré que le résidu solide se formant à 400°C est sensible au choc, voire très instable. En d'autres termes, cette caractéristique n'est pas un argument favorable à l'utilisation de HB pour des applications technologiques de stockage de l'hydrogène.

## 5. DISCUSSION

### 5.1. AB

Nous avons longuement évoqué dans la partie bibliographique de ce travail de thèse le comportement de AB en thermolyse. Il a notamment été souligné que la décomposition de AB débute à partir de 100°C d'une façon concomitante avec sa fusion. En outre, il a été rapporté que le mécanisme réactionnel suggéré par Stowe *et coll.* [2007] envisageait différentes étapes pour expliquer la décomposition de ce borane. En effet, AB se décompose *via* 3 étapes :

- L'induction, étape lors de laquelle il y a une faible déshydrogénation et la formation d'une nouvelle phase mobile de AB (caractérisée par une maille cristalline plus grande et une mobilité plus libre suivant l'axe c de la maille) ;
- la nucléation, avec formation du DADB, issu de la phase mobile de AB ; à ce stade, la formation d'autres dimères (linéaire  $\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$  et/ou cyclique  $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_2$ ) ont été aussi proposés ;
- la croissance, où il y a réaction entre un DADB et un AB, ce qui a pour effet d'initier la décomposition du borane et donc la libération de  $\text{H}_2$ .

Ces 3 étapes sont successives jusqu'à 100°C, température à partir de laquelle il y a fusion de AB. Ce mécanisme est représenté à la Figure 2.17.

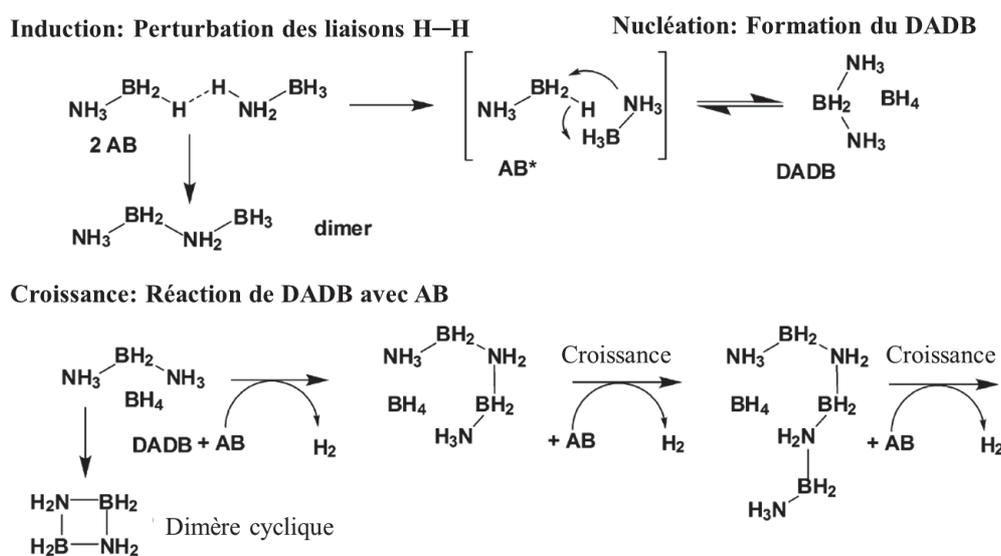


Figure 2.17 MECANISMES D'INDUCTION, DE NUCLEATION ET DE CROISSANCE DE LA THERMOLYSE DE AB [STOWE 2007].

Comme nous l'avons montré dans la section précédente, la difficulté de caractérisation du résidu solide de AB rend difficile une discussion sur le mécanisme réactionnel. Les choses sont davantage compliquées pour l'étape de croissance puisque nous n'avons aucune information quant à la composition exacte des résidus solides de décomposition après les première et deuxième pertes de masse.

Pour contourner cette difficulté, des études théoriques et calculatoires ont été proposées. Miranda *et coll.* [2007] ont appliqué la théorie de la fonctionnelle de la densité<sup>23</sup> pour discuter de l'étape de croissance. Ils ont émis l'hypothèse que AB subit deux types de polymérisations différentes :

- Le premier est qualifié de linéaire ; puisqu'il conduit à la formation de polyaminoborane puis de polyiminoborane ; une formation directe du deuxième composé a aussi été envisagé ;
- Le deuxième est cyclique ; dans ce cas se forme soit le cyclotriborazane (CTB), suivi de la borazine, qui polymérise en polyborazylène ; dans une voie alternative, la borazine se forme directement à partir de 3 AB, la borazine conduisant au polyborazylène.

Le mécanisme est résumé à la Figure 2.18. Selon les calculs théoriques d'enthalpie de réaction à  $-273^{\circ}\text{C}$ , le premier mécanisme est exothermique, donc favorable. Cela explique la présence d'environnements  $\text{BH}_2$  et  $\text{BH}$  généralement observés par RMN à l'état solide. En parallèle, la formation de borazine et de CTB est tout aussi exothermique. Néanmoins, ce dernier déshydrogène en borazine selon une réaction très endothermique. Ce résultat suppose donc que la voie thermodynamiquement favorable est celle passant par la formation de borazine, qui polymérise en polyborazylène. A noter que les auteurs ont aussi envisagé la formation de l'espèce aminoborane mais l'enthalpie de sa formation est positive, donc défavorable.

L'étude de Miranda *et coll.* [2007] a le mérite d'éclairer en partie les mécanismes réactionnels. Cependant, il a un défaut majeur, qui finalement remet en cause sa validité. Il n'envisage pas la formation de DADB, intermédiaire dont la formation a été maintes fois démontrée, dans la littérature mais aussi au laboratoire par RMN à l'état solide.

---

<sup>23</sup> DFT: Density Functional Theory.

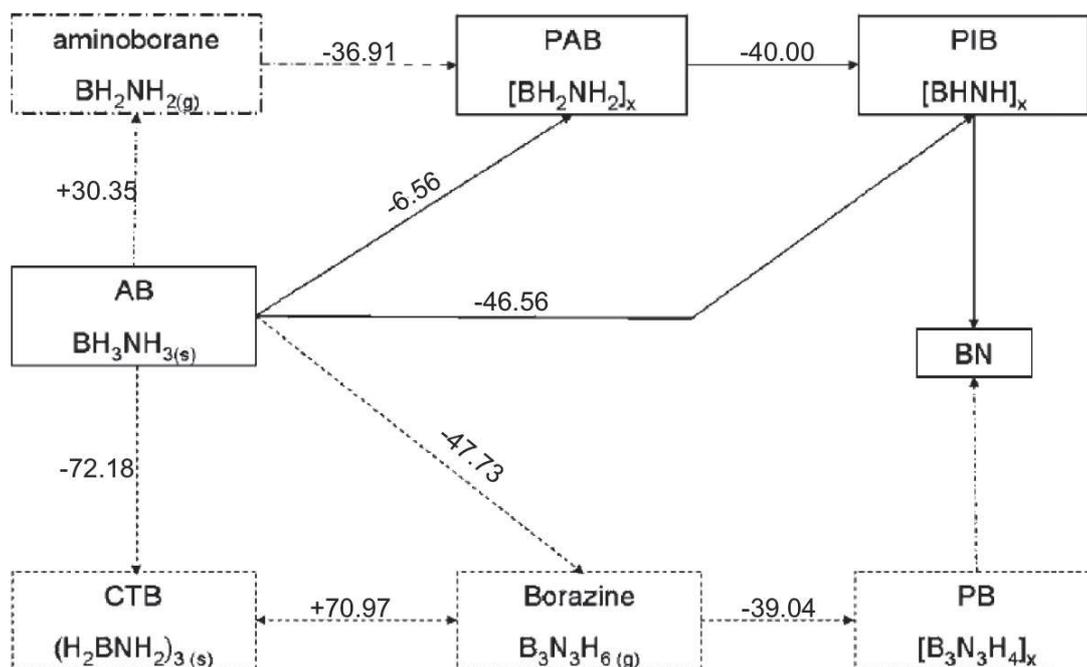


Figure 2.18 APPROCHE THEORIQUE DU MECANISME DE POLYMERISATION DE AB EN THERMOLYSE, AVEC LES DIFFERENTES VALEURS DE  $\Delta H$  (-273°C) ; PROPOSEE PAR MIRANDA *et coll.* [2007].

En 2012, Al-Kukhun *et coll.* [2012] ont proposé un mécanisme plus complexe, beaucoup plus détaillé sur la décomposition thermolytique de AB en phase solide et en phase organique. Nous allons nous concentrer sur la partie concernant la thermolyse de AB en phase solide. Le mécanisme est montré à la Figure 2.19. Il a été proposé sur la base de calculs théoriques et d'expériences sur AB deutéré. Il ressort deux principales observations de cette étude. Premièrement, le DADB n'est pas le premier intermédiaire réactionnel ; il est précédé de l'aminodiborane  $\text{NH}_3\text{BH}_2(\mu\text{-H})\text{BH}_3$ . Deuxièmement, il est très difficile de dire quelle est la composition exacte du résidu solide. Le seul véritable renseignement est que le résidu solide est composé de PAB, PIB et PB.

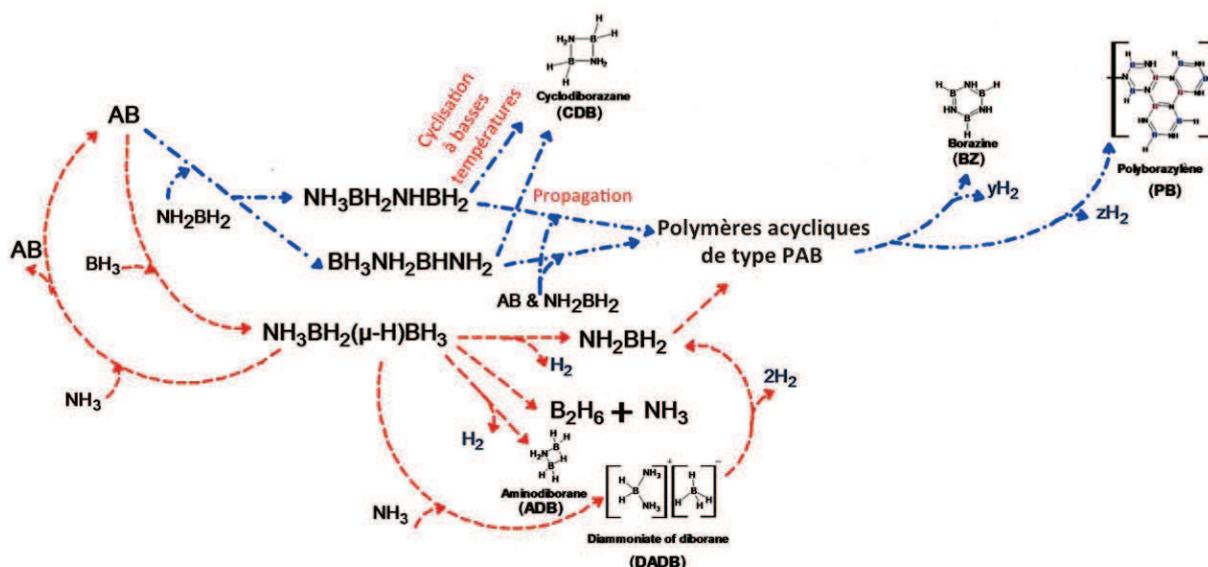


Figure 2.19 MECANISME REACTIONNEL DE LA DECOMPOSITION THERMOLYTIQUE DE AB EN PHASE SOLIDE ; PROPOSE PAR AL-KUKHUN *ET COLL.* [2012]

Force est de constater que l'identification des sous-produits solides de thermolyse est complexe et qu'à ce jour aucune information précise n'a été diffusée. Ceci est lié à des difficultés de caractérisation que nous avons également rencontrées dans ce travail mais également dans le cadre d'autres études. Par conséquent, nous pensons qu'il est crucial de favoriser un schéma de déshydrogénation qui conduise à la formation d'un seul type de polymère, par exemple le polyborazylène. Ceci est d'autant plus important que nous savons reformer de AB à partir de ce dernier. Dans ce contexte, la stratégie de confinement pourrait s'avérer être une solution. Et ceci est l'objet des chapitres suivants.

## 5.2. HB

HB débute sa décomposition à partir de 60°C en même temps que sa fusion. Nous avons identifié la formation de  $\text{NH}_3$  et  $\text{N}_2\text{H}_4$  à l'état gazeux lors de cette décomposition. En RMN solide  $^{11}\text{B}$ , nous avons obtenu des composés polymériques à base de bore avec deux types d'hybridation différentes : hybridation  $\text{sp}^2$  (plan trigonal) avec des polymères cycliques de types polyborazylène à 4, 5 ou 6 centres et hybridation  $\text{sp}^3$  (plan tétraédrique) avec des polymères linéaires type polyaminoborane ( $-\text{[BH}_2\text{-NH}_2\text{-NH-BH}_2\text{-NH}_2\text{-NH-BH}_2\text{]}_n^-$ ). Comme c'est le cas avec AB, leur présence suggère une décomposition complexe de HB et donc un résidu de décomposition de nature tout aussi complexe.

Goubeau et Ricker [1961] suggérèrent la formation de polymères avec les unités de répétition présentées à la Figure 2.15. D'après nos observations et notre expérience dans la thermolyse de boranes, la stœchiométrie proposée est erronée. Nous proposons des structures plus stables à la Figure 2.20.

L'existence de ces complexes cycliques et linéaires à 4, 5 et 6 centres résultent de différents mécanismes réactionnels. Par exemple, 2 motifs de HB peuvent former un cycle à 6 centres (Figures 2.20) par attaque nucléophile de l'azote du 1<sup>er</sup> HB sur le bore du 2<sup>nd</sup> HB, avec élimination de 2 H<sub>2</sub>. Ces cycles peuvent condenser entre eux également par attaque nucléophile entre le bore et l'azote et former des polymères de type polyborazylène avec élimination de H<sub>2</sub>. La formation de structures à 5 centres nécessite l'élimination d'un centre en moins, à savoir l'élimination de NH<sub>3</sub> lors d'une attaque nucléophile intramoléculaire de l'azote sur l'atome de bore pour un dimère formé par deux motifs de HB. De même, ces cycles à 5 centres peuvent polycondenser en éliminant de l'hydrogène et former des polymères avec du bore à hybridation sp<sup>2</sup>. La formation de cycles à 4 centres est très peu probable du fait des tensions existantes entre les liaisons dans ce genre de cycles. Toutefois, leur éventuelle existence pourrait être liée à une double attaque nucléophile entre un azote d'un 1<sup>er</sup> HB sur le bore du 2<sup>nd</sup> et l'azote du 2<sup>nd</sup> sur le bore du 1<sup>er</sup>.

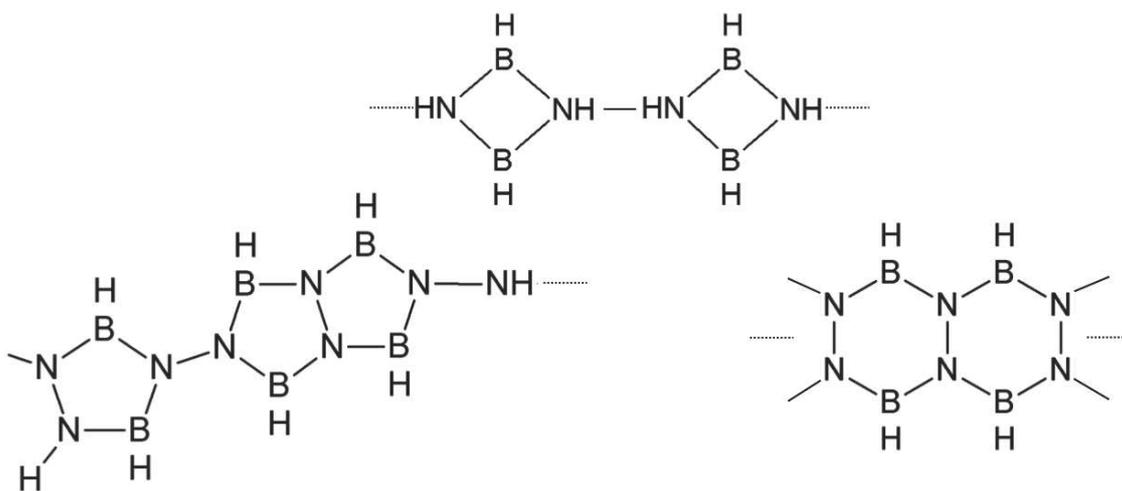


Figure 2.20 STRUCTURES CHIMIQUES DES DIFFERENTS POLYMERES A CYCLES DE 4, 5 OU 6 ATOMES DE B ET N.

La formation de polymères de type PAB avec une hybridation sp<sup>3</sup> du bore est possible suite à une attaque nucléophile entre l'azote d'un HB avec le bore d'un autre, cette réaction s'accompagnant d'une élimination d'hydrogène et ainsi de suite pour former le polymère.

Les prémices d'un mécanisme réactionnel ont été proposées ici. La formation des différents environnements  $BH_x$  peuvent donc être expliqués. Cependant, l'identification exacte du résidu solide de thermolyse ne permet pas de discuter de la prédominance d'une réaction par rapport à un autre, ou d'un composé cyclique par rapport à un autre. En outre, l'impossibilité actuelle de caractériser le résidu se formant à  $400^\circ\text{C}$  complexifie davantage la tâche.

## 6. CONCLUSION

Durant ces travaux, nous avons synthétisé AB avec une grande pureté ( $\geq 99\%$ ) et nous avons optimisé une voie de synthèse de l'hydrazine borane développée dans les années 1960. En effet, nous en avons diminué le nombre d'étapes ainsi que son coût global, pour au final, obtenir un matériau très pur ( $\geq 99\%$ ) avec un rendement élevé ( $\geq 80\%$ ).

Les deux boranes ont été caractérisés par RMN liquide sur les noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{11}\text{B}$  et solide sur le noyau  $^{11}\text{B}$ , ce qui nous a permis de calculer leur pureté. Les analyses IR ont révélé les différents modes de vibrations de l'AB et l'HB. Ensuite, nous avons identifié les structures cristallines des deux boranes par DRX sur poudre (quadratique pour AB et orthorhombique pour HB). Ainsi, nous avons pu établir une base de données sur les deux boranes.

La décomposition thermolytique des 2 boranes a été suivie par analyses thermogravimétriques et calorimétriques. Cela nous a aussi permis d'estimer la température de début de décomposition et les capacités gravimétriques de stockage en hydrogène.

Concernant AB, la température (autour de  $110^\circ\text{C}$ ) est trop élevée. Au-delà de cette température, le borane libère de l'hydrogène mais aussi des quantités significatives de borazine et de diborane. Enfin, les résidus solides formés sont de nature complexe, ce qui n'est pas sans apporter une complication supplémentaire à la stratégie de recyclage de ceux-ci. Il est donc important de déstabiliser AB, cette déstabilisation devant en outre conduire à la formation d'hydrogène pur et d'un résidu solide de nature beaucoup plus simple, idéalement du polyborazylène. Une des solutions de destabilisation est le nanoconfinement. Nous avons donc décidé, suite à ces travaux préliminaires, de nous

---

orienter vers la **réduction de la taille des particules d'AB par nanoconfinement dans deux types de matrices.**

Concernant HB, la décomposition thermolytique de ce matériau souffre de deux inconvénients majeurs qui sont rédhibitoires à son utilisation pour le stockage chimique de l'hydrogène. D'une part, il génère des quantités importantes d'hydrazine pure après 100 °C, ce qui présente un risque majeur pour un éventuel utilisateur. D'autre part, le résidu solide se formant à 400 °C est instable, explosant au moindre choc. De fait, nous avons écarté HB de cette étude. Toutefois, ce matériau est toujours étudié par notre groupe car il est intéressant en hydrolyse et représente un excellent précurseur de boranes dérivés, beaucoup plus sûr dans leur déshydrogénation.





**-III- NANOCONFINEMENT DE  
NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> DANS DU CHARBON ACTIF  
POREUX**



## 1. INTRODUCTION

Dans le cadre de ma thèse, nous nous sommes intéressés au nanoconfinement de l'ammoniorane dans des matériaux hôtes poreux avec pour objectif de déstabiliser son réseau cristallin et ainsi diminuer sa température de décomposition [Aguey-Zinsou 2010, De Jongh 2010, Nielsen 2011]. Cette stratégie a été pour la première fois rapportée par Gutowska *et coll.* [2005], qui utilisèrent la silice mésoporeuse SBA15 comme matériau hôte. Le composite SBA15@AB montra des propriétés de désorption de l'hydrogène améliorées par rapport à AB brut, avec un impact significatif sur la cinétique de désorption et la thermodynamique. Outre cette silice, plusieurs matériaux poreux hôtes ont été testés à ce jour: carbone mésoporeux CMK3 [Li 2009], polymère à porosité intrinsèque comme le polyacrylate [Zhao 2009], Mg-MOF [Gadipelli 2011], et zéolite X [Gangal 2012]. Pour le choix des matériaux poreux, il y a plusieurs exigences spécifiques [de Jongh 2010]: la légèreté du matériau hôte pour ne pas sacrifier les capacités gravimétriques de stockage du composé final; une grande porosité (surface spécifique et volume poreux élevés); une inertie chimique vis-à-vis de AB; un coût de fabrication faible et une abondance naturelle et donc un caractère renouvelable.

Dans la littérature, la déstabilisation de AB, en fait celle du réseau intermoléculaire  $\text{H}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}$ , par nanoconfinement est généralement expliquée par deux phénomènes. Le premier est un pur effet de nanoconfinement [Gutowska 2005, Feaver 2007]. Le second phénomène est associé à une interaction acido-basique de surface entre le  $\text{H}^{\delta-}$  du groupement  $\text{BH}_3$  de AB et le  $\text{H}^{\delta+}$  d'un groupement hydroxyle de surface ( $-\text{O}-\text{H}$ ); ces derniers se retrouvent généralement en surface de matériaux à base de carbone ou d'oxydes comme la silice [Li 2009, Zhang 2011].

Dans ce chapitre, le choix de notre premier matériau hôte s'est basé sur les critères mentionnés ci-avant. Ainsi, nous avons choisi le charbon actif (CA) en raison de sa légèreté, sa porosité et sa surface spécifique relativement importante, sa large gamme de porosité (des pores allant du microporeux au macroporeux), la présence de groupement  $\text{COO}-\text{H}$  en surface, son faible coût et son abondance naturelle. Dans un premier temps, nous avons considéré ce charbon actif sous forme de poudre (surface spécifique de  $716 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volume mésoporeux de  $0.36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  et microporeux de  $0.21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) comme matériau hôte pour infiltrer l'ammoniorane. Cela nous a permis aussi d'optimiser la procédure d'imprégnation. Dans un

second temps, nous avons appliqué notre méthode d'imprégnation optimisée pour imprégner AB dans du charbon actif sous forme de monolithe (*CA'*) qui possède une surface spécifique de  $1120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , un volume mésoporeux de  $0.57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  et un microporeux de  $0.48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Nous verrons ainsi l'effet de l'augmentation de la surface spécifique sur la déstabilisation de l'AB par confinement.

## 2. NANOCONFINEMENT DE L'AB DANS DU CA

### 2.1. PARTIE EXPERIMENTALE

Les produits chimiques utilisés pour les imprégnations de l'AB à l'intérieur de la porosité du *CA* sont : l'ammoniorborane ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) (Sigma Aldrich<sup>24</sup>, pureté ~ 97%), le charbon actif *CA* Norit SX1 (Pureté 97%), du THF anhydre sur tamis moléculaire (Sigma Aldrich, pureté 99 %) et du méthanol anhydre (Sigma Aldrich, pureté 99%). Tous les produits utilisés sont stockés sous atmosphère contrôlée d'argon. Les précurseurs solides sont manipulés et stockés dans une boîte à gants remplie d'argon (MBraun M200B,  $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ). Toutes les étapes de synthèse sont effectuées dans des tubes longs de type Schlenk sous rampe mixte vide-argon. Toute la verrerie est préalablement séchée une nuit à l'étuve ( $120^\circ\text{C}$ ) puis tirée sous vide 30 min à température ambiante. Les solvants sont prélevés sous flux d'argon avec des seringues en verre préalablement conditionnées.

Le premier protocole d'imprégnation (Figure 3.1.a) consiste à peser 200 mg du *CA*, qui est transféré dans un fritté, pour un dégazage sous vide ( $8 \times 10^{-2}$  bars) pendant 19 heures à  $150^\circ\text{C}$ . Après ce traitement, une solution de 200 mg de AB dans 35 mL de THF est ajoutée à l'aide d'une seringue sur le *CA* sous vide statique. Le THF est ensuite extrait sous vide dynamique ( $8 \times 10^{-2}$  bars) toute une nuit.

Un second protocole a ensuite été envisagé. Nous avons légèrement modifié l'expérience précédente pour faciliter la récupération du produit imprégné et sa pesée (Figure 3.1.b). Cette modification a été faite au niveau du papier filtre. Cette expérience s'est faite sur un papier

---

<sup>24</sup> Pour des raisons d'uniformité et de gain de temps, nous avons choisi de faire les imprégnations avec de l'ammoniorborane commercial.

filtre accordéon, dans lequel l'échantillon **CA** (200 mg) est transféré. Des billes en verre ont été ajoutées au préalable jusqu'au  $\frac{3}{4}$  du fritté afin que le papier filtre soit le plus proche du col supérieur pour faciliter sa récupération à la fin de l'expérience. Après un dégazage de 24 h, 200 mg de l'AB en solution dans 35 mL de THF ont été injectés sous vide statique, puis l'ensemble a été séché sous vide dynamique ( $8 \times 10^{-2}$  bars) toute une nuit.

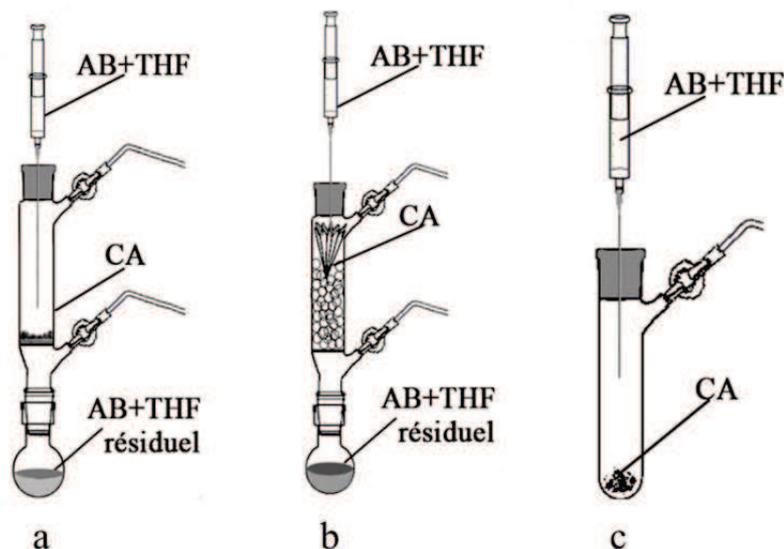


Figure 3.1. SCHEMA DES DIFFERENTS PROTOCOLES EXPERIMENTAUX DE L'IMPREGNATION DE AB DANS DU **CA** : A) UTILISATION D'UN FRITTE ; B) UTILISATION DU PAPIER FILTRE ACCORDEON ; ET C) UTILISATION D'UN TUBE LONG DE TYPE SCHLENK.

Enfin, un troisième protocole a été mis en œuvre (Figure 3.1.c). AB dissout dans le THF a été injecté sur le charbon actif placé dans un tube long de type Schlenk. Nos objectifs étaient premièrement de travailler avec un volume de THF équivalent au volume poreux du **CA** ( $0.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), ce qui correspond à un volume de  $\sim 110 \mu\text{L}$  et deuxièmement d'être à la limite de solubilité de l'AB (25 mg de AB dans 0.112 mL de THF), et troisièmement de faire les imprégnations à froid pour empêcher la décomposition éventuelle de AB. Ainsi, 300 mg de **CA** ont été dégazés une nuit à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Puis, dans un flacon de 25 mL, 300 mg de l'AB ont été dissous dans 1.4 mL de THF. Une première injection de  $110 \mu\text{L}$  de la solution a été réalisée. Par phénomène de capillarité, la solution de l'AB remplit rapidement les pores du matériau hôte, ceci étant mis en évidence par une effervescence du matériau poreux. Lorsque l'effervescence cesse, l'échantillon est séché sous vide dynamique pendant 30 min. L'opération est réitérée 12 fois jusqu'à épuisement de la solution et ainsi obtenir un rapport

massique  $\text{AB}:\text{CA}$  égale à 1. Finalement, l'échantillon est séché sous vide dynamique pendant 48 h à  $0^\circ\text{C}$  afin de s'assurer du séchage complet. Le composite obtenu  $\text{CA}@\text{AB}_{\text{THF}}$  a enfin été stocké dans un réfrigérateur.

Le méthanol a également été utilisé comme solvant d'imprégnation [Gutowska 2005, Li Z 2010]. Le broyage mécanique est une autre approche pour le confinement de AB dans un matériau hôte [Gangal 2011]. Pour pouvoir comparer à nos échantillons  $\text{CA}@\text{AB}_{\text{THF}}$ , deux expériences ont donc été faites. La première a suivi le même protocole que celui avec le tube long de type Schlenk, mais avec du méthanol à la place du THF. Ici 15 injections ont été faites, chacune de 110  $\mu\text{L}$  (limite de solubilité de AB, 22 mg dans 0.127 mL de méthanol). Ensuite, l'échantillon a été laissé à sécher sous vide dynamique pendant 48 h à  $0^\circ\text{C}$ . Le composite obtenu  $\text{CA}@\text{AB}_{\text{MET}}$  a enfin été stocké dans le réfrigérateur ( $3^\circ\text{C}$ ). Dans l'autre expérience, nous avons considéré le broyage mécanique. Le processus a été mis en place dans une boîte à gants remplie d'argon en utilisant l'appareil IKA ULTRA-TURRAX<sup>®</sup> Tube drive.  $\text{CA}$  (dégazé à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 h) et AB ont été introduits dans le réacteur (rapport massique  $\text{AB}:\text{CA}$  de 1). Des billes en acier (Ika BMT-20S) ont été ajoutées pour obtenir un rapport massique billes:( $\text{CA}+\text{AB}$ ) de 20. Le broyage a été effectué à une vitesse de 2500  $\text{tr min}^{-1}$  pendant 10 min. Ensuite, le produit obtenu a été versé sur un tamis, et la poudre  $\text{CA}@\text{AB}_{\text{BM}}$  a été récupérée. Celui-ci a alors été stocké dans le réfrigérateur.

## 2.2. CARACTERISATIONS TEXTURALES ET STRUCTURALES

Les composites  $\text{CA}@\text{AB}$  obtenus ont été caractérisés texturalement et structuralement pour estimer l'effet du nanoconfinement sur le produit obtenu, et choisir la meilleure méthode d'imprégnation. Dans les sections suivantes, les principaux résultats obtenus sur les trois composites  $\text{CA}@\text{AB}_{\text{THF}}$ ,  $\text{CA}@\text{AB}_{\text{MET}}$  et  $\text{CA}@\text{AB}_{\text{BM}}$  sont présentés.

### 2.2.1. MANOMETRIE D'ADSORPTION D'AZOTE

La caractérisation des 3 échantillons a été effectuée par manométrie d'adsorption d'azote avec l'appareil Sorptomatic 1990 Series. L'acquisition des isothermes d'adsorption-désorption d'azote permet la détermination de la surface spécifique, des volumes méso- et micro-poreux

des échantillons et de la distribution de taille des pores. Un dégazage des échantillons est préalablement effectué à  $0^\circ\text{C}$  de 48 h. Les mesures sont réalisées à  $-196^\circ\text{C}$ , température à laquelle l'adsorption de l'azote gazeux sur une surface est possible.

La Figure 3.2 montre l'isotherme d'adsorption (augmentation de la pression jusqu'à une valeur limite  $P_0$ ) – désorption (la pression diminue de  $P_0$  à 0 bars) du charbon actif **CA** avant imprégnation.

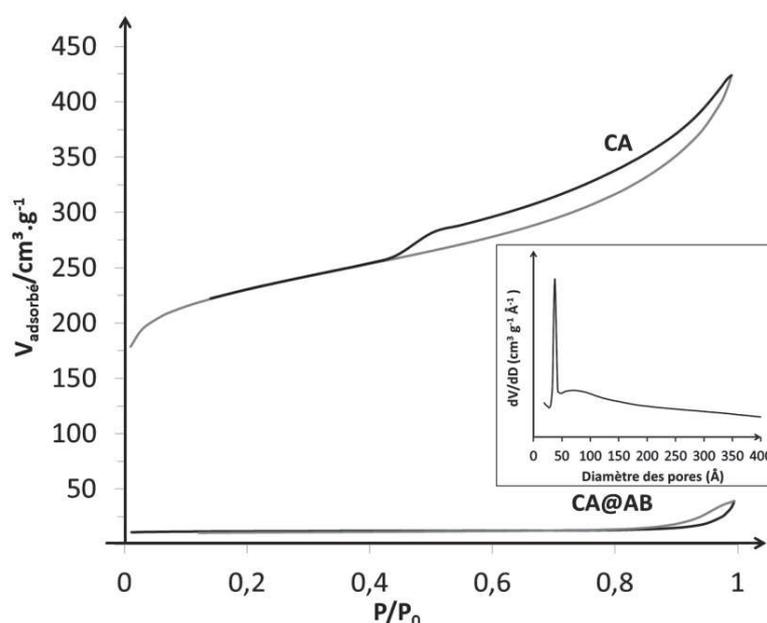


Figure 3.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION-DESORPTION DE  $\text{N}_2$  A  $-196^\circ\text{C}$  DE **CA** AVEC SA DISTRIBUTION DE PORES ET CELLE DU NANOCOMPOSITE **CA@AB**.

L'isotherme représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  STP) en fonction de la pression relative d'azote ( $P/P_0$ ). Son allure ainsi que la forme de l'hystérèse sont caractéristiques de la texture de l'adsorbant, le **CA**. Pour ce dernier, l'isotherme est essentiellement formé d'une combinaison de type I et IV, avec une hystérèse de type H3, en accord avec la nomenclature IUPAC [Sing 1985]. L'isotherme et l'hystérèse indiquent que le matériau est microporeux (rapidité de l'augmentation du  $V_{\text{adsorbé}}$  à  $P/P_0$  entre 0 et 0.1) et contient une majorité de mésopores. Une surface spécifique de  $716 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  et un volume mésoporeux de  $0.36 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  et microporeux de  $0.21 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  ont été mesurés par la méthode t-PLOT. Une taille moyenne des pores de  $3.1 \text{ nm}$  a été déterminée par la méthode BJH (Barett-Joyner-Halenda).

La Figure 3.2 montre aussi l'isotherme d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  d'un des matériaux composites  $\text{CA@AB}^{25}$ . Les isothermes des trois composites sont semblables et identifiées comme étant de type II, ce qui est caractéristique d'une structure non-poreuse ou macroporeuse [Sing 1985]. Les valeurs de la surface spécifique et du volume poreux diminuent logiquement après imprégnation. Nous avons obtenu respectivement pour  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$ ,  $\text{CA@AB}_{\text{MET}}$  et  $\text{CA@AB}_{\text{BM}}$ , 18, 24 et 30  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  comme surfaces spécifiques, et 0.14, 0.17 et 0.11  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  comme volumes poreux. Nous pouvons suggérer par conséquent que les pores du matériau hôte  $\text{CA}$  sont remplis par l'AB.

### 2.2.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Nous avons analysé les trois composites par spectroscopie IR. L'analyse a été faite sur un appareil Nicolet 710, avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et une accumulation sur 64 scans, par réflexion totale atténuée en mode transmittance. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 3.3.

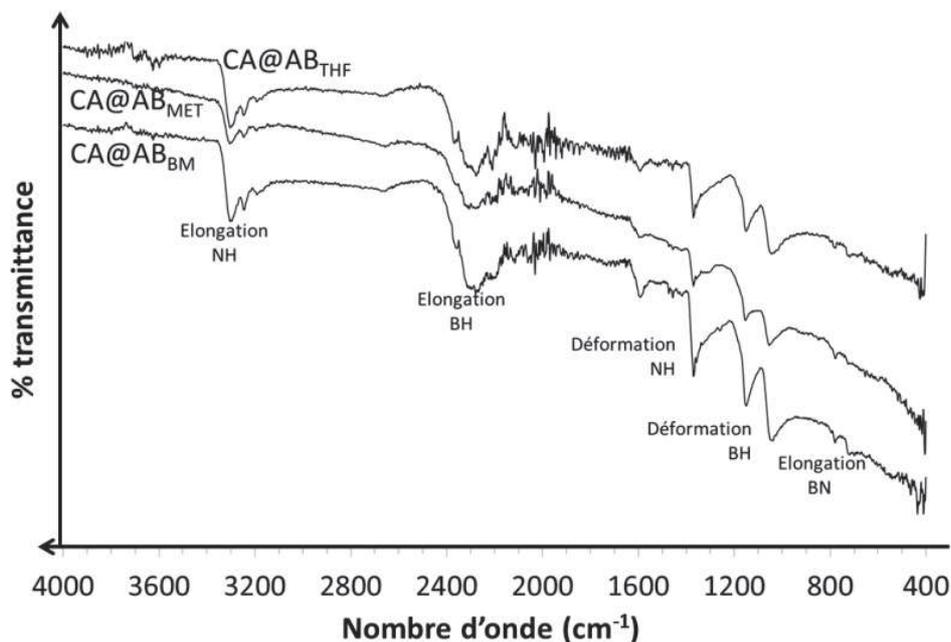


Figure 3.3. SPECTRES IR DE  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$ ,  $\text{CA@AB}_{\text{MET}}$  ET  $\text{CA@AB}_{\text{BM}}$ .

Les spectres révèlent la présence des différentes bandes caractéristiques de AB que nous avons vu au chapitre précédent (Figure 2.5 page 72). La structure de AB n'a pas évolué après

<sup>25</sup> Les trois isothermes des différents composites  $\text{CA@AB}$  sont similaires.

imprégnation [Peng 2012]. La faible intensité des bandes rend compte de la faible quantité de AB à l'extérieur de la porosité, et c'est ce qui est recherché [Si 2011]. Cependant, ces bandes apparaissent étroites avec AB brut. Cela suggère que les interactions du réseau des liaisons hydrogènes ( $\text{H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}$ ) sont moins fortes dans le cas de l'AB nanoconfiné [Srinivas 2013], et donc les liaisons B-H et N-H plus libres.

### 2.2.3. DIFFRACTION DES RAYONS X

Les trois composites ont été analysés par DRX sur poudre sur un PANalytical X'pert pro MPD équipé d'un détecteur X'celerator. La radiation utilisée est celle du cuivre  $\text{Cu K}\alpha$  :  $\lambda_1 = 1.5405980 \text{ \AA}$  et  $\lambda_2 = 1.5444260 \text{ \AA}$ . L'analyse est effectuée en géométrie Bragg-Brentano. Pour éviter au maximum les orientations préférentielles, nous avons utilisé un porte-échantillon avec remplissage par l'arrière. Le pas utilisé est de  $0.016^\circ$  avec une acquisition de 80 s par pas entre  $20^\circ$  et  $60^\circ$ . Un film Kapton<sup>®</sup> a été utilisé pour protéger le produit de l'humidité et de l'air. Les diffractogrammes sont présentés à la Figure 3.4.

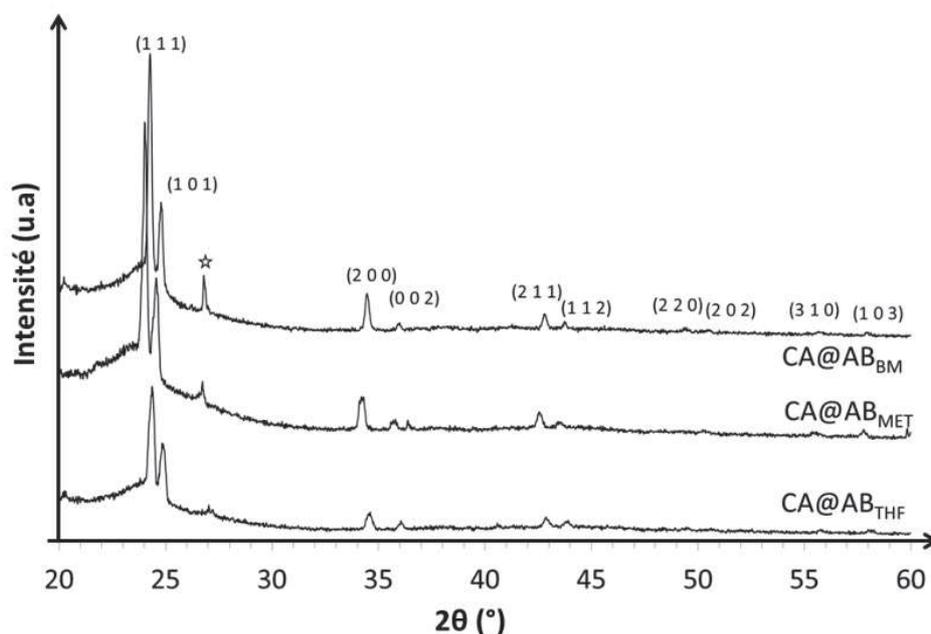


Figure 3.4. DIFFRACTOGRAMMES DE  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$ ,  $\text{CA@AB}_{\text{MET}}$  ET  $\text{CA@AB}_{\text{BM}}$ . LES PICS DE DIFFRACTION DE L'AB ONT ÉTÉ INDEXÉS EN SE BASANT SUR LA RÉFÉRENCE ICDD #01-074-0894. A NOTER QUE L'ÉTOILE INDIQUE UN PIC DE DIFFRACTION DU AU PORTE-ÉCHANTILLON.

Nous remarquons la présence de pics de diffraction qui sont similaires à ceux de l'AB brut (Références ICDD 01-074-0894) avec une structure quadratique  $I4mm$ . L'analyse DRX confirme en fait la présence de l'ammoniorborane à l'extérieur de la porosité [Peng 2012].

Cependant, la faible intensité des pics de diffractions suggère une faible présence de l'AB sur la surface du matériau. Dans la littérature, l'analyse par rayons X a souvent été utilisée pour confirmer le succès d'une infiltration due à l'absence de pic de diffractions correspondant à AB pour les poreux infiltrés. Avec l'augmentation de AB infiltré, la probabilité de trouver du borane cristallin à l'extérieur de la porosité et en surface externe du matériau hôte augmente logiquement. Ceci s'accompagne bien évidemment d'une hausse de l'intensité des pics de diffraction correspondants [Srinivas 2011, Zhang 2011, Peng 2012].

### 2.3. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES

Les caractérisations thermogravimétriques ont été réalisées pour mettre en évidence l'effet du nanoconfinement sur la perte de masse de l'AB. Dans nos conditions expérimentales, nous supposons que les échantillons **CA@AB** sont capables de générer 2 équivalents de  $\text{H}_2$ , donc ont une capacité gravimétrique maximale en hydrogène de 6.5%*m* en considérant la masse du matériau hôte.

Les ATG ont été effectuées sur un appareil TGA/SDTA 851° sous flux dynamique d'azote ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ). Une rampe de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  a été appliquée jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ . Des creusets en aluminium de  $100 \mu\text{L}$  ont été remplis en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon, puis serties dans le but d'éviter tout contact avec l'atmosphère lors de leur transfert dans le four de l'appareil. Avant l'analyse, le couvercle du creuset est percé avec une aiguille fine pour permettre l'évacuation des gaz générés lors de la montée en température. Une masse entre 9 et 10 mg de produit a été analysée.

La sortie du four de l'ATG a été reliée à un micro-chromatographe portable  $\mu\text{GC M200}$  de Agilent série M, qui a 2 colonnes et 1 micro-détecteur de conductivité thermique ( $\mu\text{-TCD}$ , S.R.A. Instruments). L'hydrogène généré a été séparé sur une colonne de tamis moléculaire ( $12 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$ ,  $5 \text{ \AA}$ ) et quantifié avec le détecteur  $\mu\text{-TCD}$ . Une autre colonne OV1 ( $10 \text{ m} \times 0.15 \text{ mm}$  de diamètre) a été consacrée à l'analyse des gaz secondaires éventuels tels que la borazine, l'ammoniac et le diborane. L'identification a été réalisée par couplage de la  $\mu\text{GC}$  avec un détecteur de spectromètre de masse. La température de la colonne OV1 a été fixée à  $90^\circ\text{C}$  tandis que celle du tamis moléculaire a été fixée à  $70^\circ\text{C}$ . Le temps d'analyse de  $\mu\text{GC}$  était de 60 et 120 s pour l'hydrogène et la borazine, respectivement, tandis que le temps

d'injection a été fixé à 200 ms. La pression de la colonne du tamis moléculaire a été fixée à 1.9 bars alors que celle de la colonne OV1 à 2.12 bars. L'hélium et l'argon ont été utilisés comme gaz vecteurs pour la séparation de la borazine et de l'hydrogène, respectivement. Les résultats d'ATG obtenus sont montrés à la Figure 3.5.

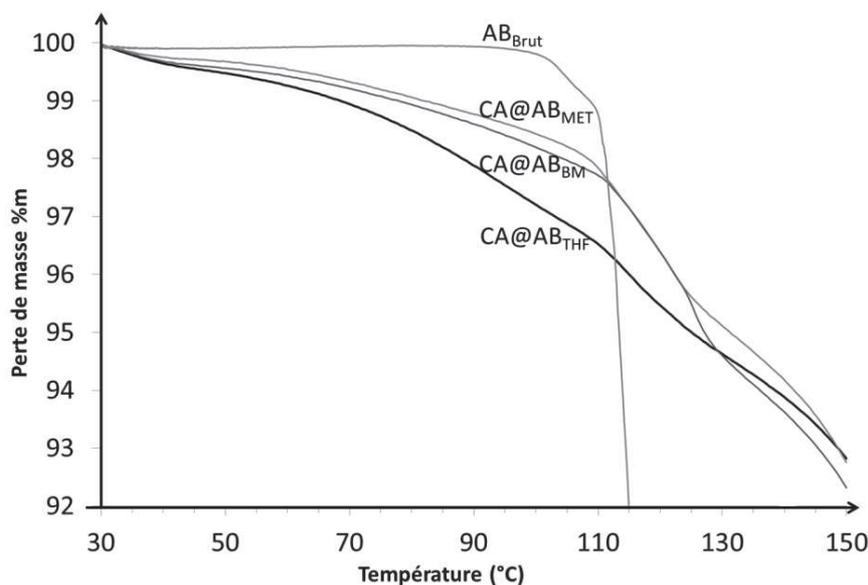


Figure 3.5. RESULTATS D'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DE  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$ ,  $\text{CA@AB}_{\text{MET}}$ ,  $\text{CA@AB}_{\text{BM}}$  ET AB BRUT A  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  JUSQU'À  $150^\circ\text{C}$

Les courbes ATG des composites diffèrent assez sensiblement de celle de AB brut. A une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , les composites commencent leur décomposition à  $30^\circ\text{C}$  et d'une façon continue jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ . Dans les mêmes conditions d'analyse, l'AB brut reste stable jusqu'à  $110^\circ\text{C}$ . Aucune perte de masse n'est relevée. Au-dessus de cette température, la perte de masse est brutale et est quasiment verticale (Figure 2.7 page 75). Le profil général de la perte de masse des composites en fonction de la température est similaire à celui reporté pour AB nanoconfiné dans des matériaux hôtes comme le carbone mésoporeux CMK3 [Li L 2009], ou le polyacrylate de méthyle [Zhao 2009], ou les nanotubes de carbone [Li SF 2010]. Dans nos conditions expérimentales, avec le méthanol utilisé comme solvant d'imprégnation, la perte de masse est plus faible qu'avec le THF. La perte de masse observée pour  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$  est de  $2.8\%m$  à  $85^\circ\text{C}$  en considérant la masse complète du composite. Celle de  $\text{CA@AB}_{\text{BM}}$  est de  $1.8\%m$  alors que la perte de masse de  $\text{CA@AB}_{\text{MET}}$  est de  $1.6\%m$ . La différence entre les différents nanocomposites peut s'expliquer par les interactions répulsives qui peuvent exister entre la fonction  $-\text{OH}$  du méthanol et les groupes  $\text{COO}-\text{H}$  présents à la surface du charbon actif. La perte de masse mesurée sur l'échantillon  $\text{CA@AB}_{\text{BM}}$  est

légèrement plus importante que celle mesurée pour l'échantillon  $\text{CA@AB}_{\text{MET}}$ . Ceci peut être dû à la réduction de la taille des particules de AB par broyage mécanique. Selon Gangal *et coll.* [2012], le broyage mécanique active la surface du matériau hôte et augmente le désordre du réseau de AB, ce qui diminue le temps d'induction et accélère la décomposition. Cependant, Li L *et coll.* [2009] suggèrent que l'utilisation d'un solvant assure une meilleure dispersion des molécules d'ammonia borane à l'intérieur de la porosité, ce qui favorise l'accélération de la décomposition et la diminution voire suppression du temps d'induction.

Un changement de pente dans le profil ATG des trois nanocomposites est observé à des températures  $>110^\circ\text{C}$ . L'accélération de la décomposition dans cet intervalle de température est typique d'une perte de masse de AB brut ou à l'extérieur de la porosité [Srinivas 2012, Toche 2012].

L'analyse des gaz à la sortie de l'ATG par  $\mu\text{GC-MSD}$  n'indique que la présence de  $\text{H}_2$  dans l'intervalle de température  $30-110^\circ\text{C}$ . Aucune trace de borazine n'a été détectée. En d'autres termes, les échantillons  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$ ,  $\text{CA@AB}_{\text{MET}}$  et  $\text{CA@AB}_{\text{BM}}$  ont perdu respectivement à  $100^\circ\text{C}$ , 2.8, 1.6 et 1.8% $\text{m}$  de  $\text{H}_2$  soit 5.6, 3.2 et 3.6% $\text{m}$  si nous négligeons la masse du matériau hôte. Cependant, à des températures  $>110^\circ\text{C}$ , nous avons observé une grande quantité de borazine ce qui explique les pertes de masse conséquentes dans cet intervalle de température.

La présence de  $\text{NH}_3$  dans le flux de  $\text{H}_2$ , en sortie du four de l'appareil ATG, a été étudiée en utilisant des tubes types Dräger<sup>®</sup> lors de la décomposition thermique de l'échantillon  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$ . Les résultats sont montrés à la Figure 3.6. La perte de masse progressive de l'AB avec l'augmentation de la température s'accompagne d'un dégagement de  $\text{NH}_3$ . À  $150^\circ\text{C}$ , la concentration en  $\text{NH}_3$  mesurée dans nos conditions est de 330 ppm. En d'autres termes, le  $\text{NH}_3$  se forme simultanément avec l' $\text{H}_2$ . Cependant, à des températures inférieures à  $100^\circ\text{C}$ , nous remarquons un dégagement d'une faible quantité de  $\text{NH}_3$  inférieure à 50 ppm. Ainsi, nous pouvons suggérer que le dégagement de  $\text{H}_2$  est quasi pur à des températures  $<100^\circ\text{C}$ .

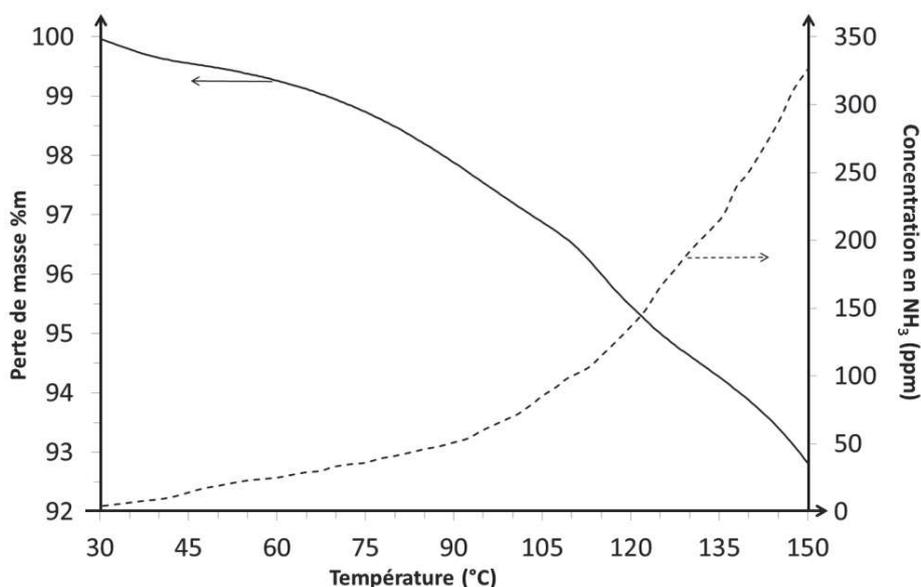


Figure 3.6. CONCENTRATION EN  $\text{NH}_3$  EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, MESUREE PAR LES TUBES DRÆGER®, ET COUPLEE AU PROFIL D'ATG DE  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$ .

Il est important de noter que le phénomène d'expansion caractéristique de l'AB brut n'est pas observé dans les résidus solides obtenus par décomposition thermique des 3 composites à 150°C.

#### 2.4. CARACTERISATIONS CALORIMETRIQUES

Les analyses calorimétriques différentielles ont été faites sur un appareil Metler Toledo DSC1. Des creusets en aluminium ont été remplis en boîte à gants avec environ 9 à 10 mg de  $\text{CA@AB}$ , puis sertis dans le but d'éviter tout contact avec l'atmosphère lors de son transfert dans le four. L'analyse s'effectue sous flux dynamique d'azote. Avant l'analyse, le couvercle du creuset est percé pour permettre le dégagement gazeux lors de la montée en température. L'analyse a été effectuée à  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  jusqu'à 150°C. Le résultat est montré dans la Figure 3.7.

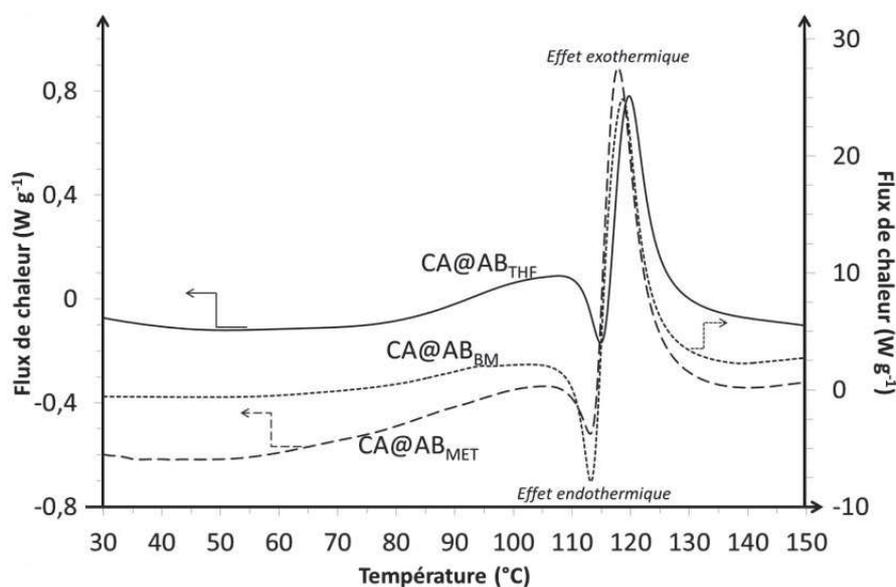


Figure 3.7. RESULTAT DES ANALYSES CALORIMETRIQUES DE  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$ ,  $\text{CA@AB}_{\text{MET}}$ ,  $\text{CA@AB}_{\text{BM}}$ .

Nous remarquons deux comportements différents pour la décomposition thermolytique des 3 échantillons. Le premier est observé sur l'intervalle de température  $< 110^\circ\text{C}$ , où le flux de chaleur augmente progressivement avec la montée de température, comportement caractéristique d'une décomposition de l'AB nanoconfiné [Li 2009]. Le deuxième comportement est observé à des températures  $> 110^\circ\text{C}$ , nous retrouvons le comportement de AB brut avec une première décomposition concomitante à une fusion de AB, ce qui est illustré par un pic endothermique sur la courbe ACD [Sit 1987, Baitalow 2002], suivi par un pic exothermique dû au dégagement de  $\text{H}_2$  [Wolf 2000] (page 76 Figure 2.7).

Les enthalpies de réaction ont été calculées en multipliant la surface des pics exothermiques par la masse molaire de l'AB ( $30.86 \text{ g mol}^{-1}$ ). Elles sont de  $-1.6$ ,  $-3.0$  et  $-5.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  de  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  pour  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$ ,  $\text{CA@AB}_{\text{MET}}$  et  $\text{CA@AB}_{\text{BM}}$  respectivement. Elles sont inférieures à la valeur généralement rapportée pour AB brut (entre de  $-24$  à  $-15 \text{ kJ mol}^{-1}$  de  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) [Stephens 2007, Peng 2008, Hamilton 2009], ce qui indique un changement dans la thermodynamique de la décomposition de l'AB [Li 2009]. Elles sont toutefois comparables à celles rapportées pour AB nanoconfiné dans du carbone mésoporeux CMK3 ( $-2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [Li 2009], du polyacrylate de méthyle ( $-4.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [Zhao 2009], ou des nanotubes de carbone (entre  $-8.1$  à  $-2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [Li SF 2010]. Les valeurs d'enthalpie relevées sur les trois composites sont donc les signes de la réussite du nanoconfinement de l'AB dans le matériau

hôte **CA**. Néanmoins, d'après Li *et coll.* [2009], un changement dans la thermodynamique de **AB** peut également être dû à la présence de groupes hydroxyles et/ou carboxyles de surface. Ceci sera étudié par la suite.

## 2.5. THERMOLYSES EN CONDITIONS ISOTHERMES

Les meilleurs résultats de décomposition de **AB** nanoconfiné dans **CA** ont été obtenus avec l'échantillon **CA@AB<sub>THF</sub>**. Nous avons donc considéré cet échantillon pour la suite de notre étude.

Nous avons suivi en conditions isothermes, la thermolyse de **AB** brut et de **AB** nanoconfiné (**CA@AB<sub>THF</sub>**) à différentes températures (85, 100 et 120°C). Pour ce faire, en boîte à gants, l'échantillon **CA@AB<sub>THF</sub>** a été introduit dans un ballon de type Schlenk de 100 mL bouché d'un septum en silicone. Le Schlenk a été placé dans un bain d'huile relié à une burette inversée remplie d'eau colorée en bleu. Un tube type Dräger® a été placé en sortie du Schlenk pour piéger l'ammoniac, et un piège froid maintenu à 0°C a été placé avant la burette. Le volume de  $\text{H}_2$  généré a été enregistré pour être exploité plus tard. Le résultat de cette analyse exprimé par le nombre d'équivalent de  $\text{H}_2$  en fonction de temps est présenté à la Figure 3.8.

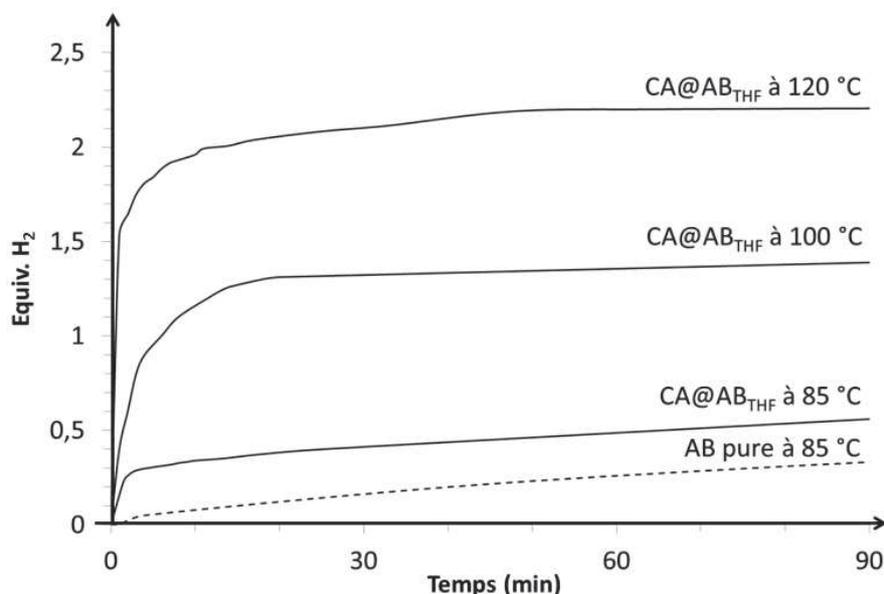


Figure 3.8. EVOLUTION DE  $\text{H}_2$  PAR THERMOLYSE DE **CA@AB<sub>THF</sub>** EN FONCTION DU TEMPS A DIFFERENTES TEMPERATURES (85, 100 ET 120°C). A TITRE DE COMPARAISON, UNE THERMOLYSE A 85°C DE **AB** BRUT EST AUSSI PRESENTEE.

Contrairement à AB brut, la déshydrogénation de  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$  a lieu sans période d'induction. Ceci est en accord avec les travaux de Li SF *et coll.* [2012]. A  $85^\circ\text{C}$  et en 90 min,  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$  libère 0.6 équivalent de  $\text{H}_2$ , moitié moins étant généré par AB. Ce résultat est une preuve de l'effet bénéfique du nanoconfinement. Avec l'augmentation de la température, à  $100^\circ\text{C}$  puis  $120^\circ\text{C}$ , 1.4 et 2.2 équivalents de  $\text{H}_2$  sont produits en 90 min. Le piège à froid devrait avoir piégé la borazine mais la présence d'ammoniac dans le flux gazeux ne peut être exclue. L'énergie d'activation apparente  $E_a$  a été calculée en utilisant l'équation d'Arrhenius :

$$K=A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

avec K correspond au coefficient de vitesse (ou constante de vitesse), A le facteur pré-exponentiel (appelé aussi facteur de fréquence),  $E_a$  vaut l'énergie apparente d'activation d'Arrhenius en  $\text{J mol}^{-1}$ , T la température en K (Kelvin) et R la constante des gaz parfaits ( $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

L'énergie  $E_a$  est de  $64 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Cette valeur est similaire à celle calculée pour AB confiné dans du SBA15, à savoir  $67 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Gutowska 2005]. Cependant, la valeur calculée pour AB brut est de  $185 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Gutowska 2005]. Nous remarquons une grande différence entre les deux valeurs de  $E_a$ . La diminution de cette dernière est rendue possible en nanoconfinant AB dans le charbon actif.

## 2.6. CARACTERISATIONS DU RESIDU SOLIDE

Pour discuter du mécanisme réactionnel gouvernant la décomposition de l'AB nanoconfiné, nous avons caractérisé le résidu solide obtenu après la déshydrogénation à  $120^\circ\text{C}$ . Pour cela, 2 g ont été transférés dans une nacelle de nitrure de bore et introduits dans un four tubulaire horizontal (type Nabertherm RS 80/500/11) relié à une boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'azote. Les échantillons ont été soumis à un traitement thermique avec une rampe de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $120^\circ\text{C}$  et une isotherme pendant 10 min, le tout sous un flux d'azote ( $200 \text{ mL min}^{-1}$ ). Le résidu solide a finalement été refroidi jusqu'à température ambiante, avec une rampe de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ .

En premier lieu, les résidus solides ont été analysés par IR et DRX sur les mêmes appareils que ceux cités dans les parties précédentes. Les résultats sont présentés à la Figure 3.9.

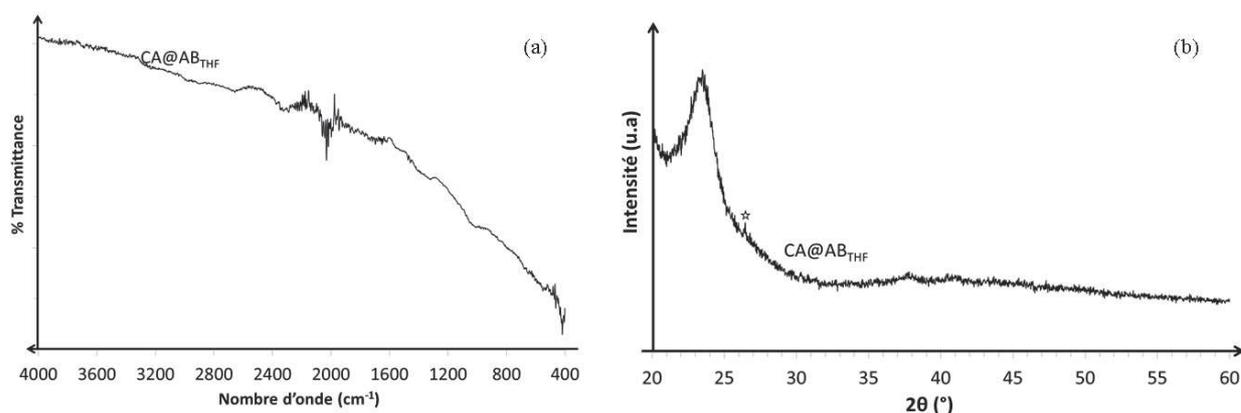


Figure 3.9. SPECTRE IR (a) ET DIFFRACTOGRAMME (b) DES RESIDUS SOLIDES DU COMPOSITE  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$  APRES ISOTHERME A 120°C.

En spectroscopie IR, nous n'observons aucune bande de vibration caractéristique de l'AB, ce qui confirme la décomposition de ce borane lors du traitement thermique. Les résidus solides sont amorphes aux rayons X, ce qui est typique d'un matériau comme le polyaminoborane PAB ou le polyborazylène PB ou autres composés réticulés à base de bore ou d'azote [Hu 1978, Komm 1983, Sit 1987, Wolf 2000, Baitalow 2002, Baumann 2005, Benzouaa 2010]. Les résultats confirment la participation des liaisons N-H et B-H de l'AB dans le déshydrocouplage et la formation donc probable de polymères à base de bore et d'azote. L'identification des polymères résiduels est difficile parce qu'ils sont très réticulés et donc peu solubles dans les solvants courants (THF, dioxane, toluène, etc). Par ailleurs, ils s'hydrolysent en présence d'eau.

Le résidu solide a donc été analysé par spectroscopie RMN solide du  $^{11}\text{B}$ . L'analyse a été effectuée à l'aide d'un appareil Varian VNMR400 ( $^1\text{H}$  400 MHz,  $^{11}\text{B}$  128.37 MHz). La température au moment de l'analyse a été effectuée à  $-10^\circ\text{C}$  et la fréquence de rotation du rotor à  $18500 \text{ tours min}^{-1}$ . Le spectre obtenu est représenté à la Figure 3.10. Il est en outre comparé à celui de  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$  fraîchement préparé. Le dernier met en évidence la raie d'interaction quadripolaire typique de AB (Figure 2.4 page 70). Ceci confirme la présence de l'AB. Néanmoins, un signal très faible localisé à 0 ppm et une ligne de base déviée aux déplacements chimiques positifs laissent suggérer une évolution du composite. La stabilité dans le temps de  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$  sera donc évaluée après caractérisation du résidu.

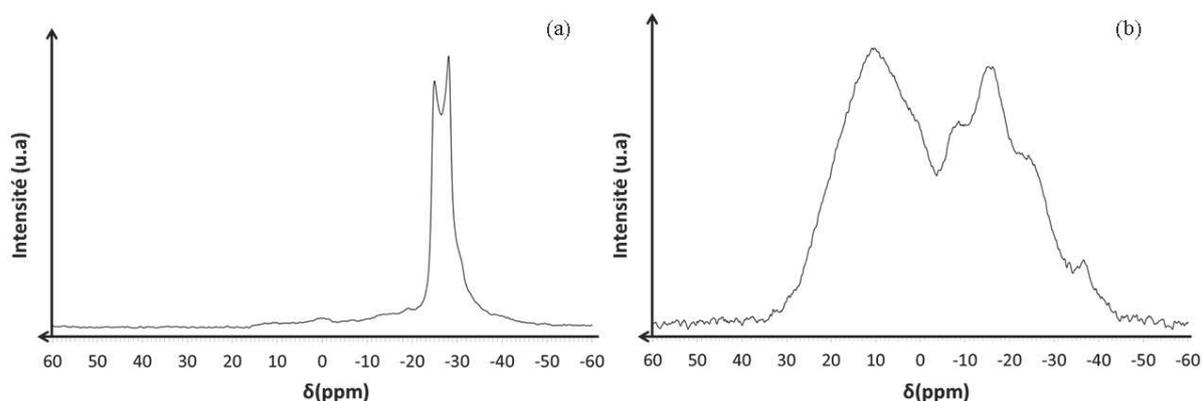


Figure 3.10. SPECTRES RMN MAS DU  $^{11}\text{B}$  DE (a)  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$ , (b) DU RESIDU OBTENU APRES THERMOLYSE DE  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$  A  $120^\circ\text{C}$  (ISOTHERME).

Le spectre RMN solide du résidu solide de  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$  est reporté sur la Figure 3.10.b. Des raies à des déplacements chimiques négatifs, centrées à  $\delta = -37$ ,  $-25$ ,  $-15$  et  $-8$  ppm sont observées. Elles sont typiques des fonctions  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BH}_2$  et  $\text{BH}$  [Gervais 2001, 2005, Stowe 2007]. Par ailleurs, un dernier signal centré à  $\delta = 11$  ppm ; il peut être attribué à la présence de liaisons B–O [Klochko 2009, Schlienger 2012], mais aussi à des environnements  $\text{sp}^2$  du bore comme  $\text{BN}_{3-x}\text{H}_x$  [Gervais 2001, Neiner 2009, Li J 2010] et  $\text{OBN}_{2-y}\text{H}_y$ . L'apparition d'un signal qui peut s'attribuer à des liaisons B–O typiques de borates met en évidence la participation de groupements carboxyles  $\text{COO-H}$  en surface du charbon actif dans la déshydrogénation de AB via des réactions acide-base du type  $\text{COO-H}\cdots\text{H-BH}_2\text{NH}_3$  [Li 2009]. La présence de ces liaisons B–O dans le résidu a été vérifiée par mesure de pH. Les borates sont souvent sous forme de  $\text{B(OH)}_4^-$ , ce qui explique le caractère basique de la solution et l'intérêt de la mesure de pH [Chandra 2006]. Dans un bécher, nous avons introduit 40 mL d'eau dégazée, que nous avons laissée sous agitation avec une masse de 150 mg de CA pendant 4h. Un pH de 6.5 a été mesuré et celui-ci est stable même après une nuit. Dans un autre bécher, nous avons mis en agitation pendant 4 h, 40 mL d'eau dégazée avec 150 mg du résidu  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$ . Le pH a immédiatement augmenté de 7 à 9.3, puis est resté stable. Aucun gaz, en particulier du  $\text{H}_2$ , n'a été observé au cours du suivi de l'évolution de pH. La solution a ensuite été analysée par RMN liquide de l'atome de  $^{11}\text{B}$ . Un seul signal à  $\delta=14$  ppm, typique de liaisons B–O, a été observé [Chandra 2006].

L'échantillon  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$  a été analysé par RMN solide du  $^{11}\text{B}$  sur une période de 2 mois afin d'étudier sa stabilité. Nous avons représenté les différents spectres sur la Figure 3.11. Après une semaine de stockage à  $25^\circ\text{C}$  sous argon, le spectre montre une évolution

significative du signal. Nous remarquons la présence de plusieurs raies à un déplacement chimique négatif,  $\delta = -37, -24, -15$  et  $-8$  ppm. Ils sont typiques d'environnements  $\text{B}^{\text{IV}}$  (tétracoordinés), comme dans  $\text{BH}_4$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BH}_2$  et  $\text{BH}$ . Cela suggère la présence de polymères à base de bore et d'azote comme le polyaminoborane et autre type d'aminoboranes polycycliques [Gervais 2001, 2005]. De plus, la présence de la raie à  $-37$  ppm laisse suggérer la présence de DADB  $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+[\text{BH}_4]^-$  issu de l'étape de nucléation [Stowe 2007, Heldebrant 2008].

Deux autres signaux de faible intensité à des déplacements chimiques positifs, avec le premier centré à  $\delta = 0$  ppm, peuvent être attribués à des liaisons B–O [Klochko 2009, Schlienger 2012]. Après un stockage de 30 jours, les mêmes signaux ont été observés mais avec des formes plus élargies. Ceci est dû à la formation de nouvelles liaisons B–O, en plus de polymères de type polyaminoborane, polyiminoborane et autres oligomères cycliques ou interconnectés [Geanangal 1985, Gervais 2001, 2005, Stowe 2007]. Après un stockage de 60 jours, l'observation la plus importante est que l'intensité des signaux centrés à  $\delta = 0$  et  $12$  ppm, attribués à des liaisons B–O, a augmenté. Cependant, la présence d'environnements  $\text{BN}_{3-x}\text{H}_x$ , typiques de composés polycycliques à base de bore et d'azote, ne peut pas être complètement écartée [Neiner 2009]. Ainsi, cette étude confirme la déstabilisation de AB par nanoconfinement dans CA à température ambiante.

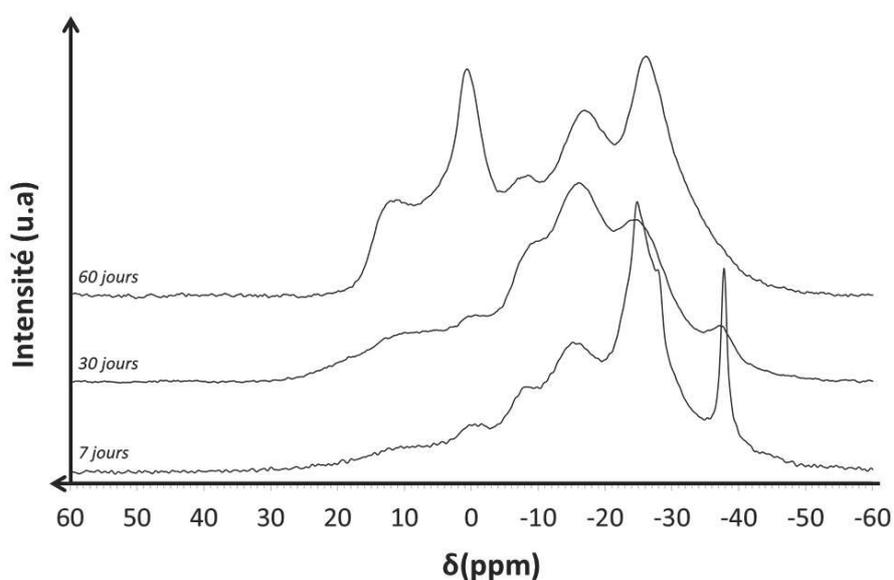


Figure 3.11. SPECTRES RMN SOLIDE DU  $^{11}\text{B}$  DU RESIDU OBTENU APRES SUIVI DE 2 MOIS DE  $\text{CA@AB}_{\text{THF}}$  STOCKE A  $25^\circ\text{C}$  SOUS ARGON.

## 2.7. DISCUSSION

Le composite  $\text{CA}@\text{AB}_{\text{THF}}$  est instable dans les conditions ambiantes. Les analyses par RMN à l'état solide ont montré la présence de liaisons B–O et d'environnements de type  $\text{N}_x\text{BH}_y$  avec un bore tétra- et tri- coordonné. Ainsi, la décomposition se fait selon deux voies, certainement simultanées. La première est une réaction acide-base entre les groupes  $-\text{COO}-\text{H}$  de surface et  $\text{H}-\text{BH}_2-\text{NH}_3$ , ce qui mène à la formation de  $-\text{COO}-\text{BH}_2\text{NH}_3$  et de  $\text{H}_2$  (Figure 3.12). D'ailleurs, au niveau de l'intermédiaire  $\text{COO}-\text{BH}_2\text{NH}_3$ , la présence de la liaison B–O devrait modifier la densité électronique des liaisons de  $\text{BH}_2\text{NH}_3$  et en conséquence, créer une phase mobile de l'AB et ainsi accélérer l'étape d'induction qui a été proposée par Stowe *et coll.* [2007]. Un tel intermédiaire peut agir comme un germe pour initier la décomposition de AB et favoriser l'étape de croissance [Stowe 2007].

La deuxième voie de déshydrogénation n'est autre que le déshydrocouplage thermolytique favorisé par effet du nanoconfinement. En effet, selon Gangal *et coll.* [2012], le désordre du réseau de AB diminue le temps d'induction et accélère sa décomposition. D'après Li *et coll.* [2009], l'utilisation d'un solvant assure une meilleure dispersion des molécules d'AB à l'intérieur de la porosité, ce qui augmente le désordre dans le réseau de AB et ainsi favorise l'accélération de la décomposition. Finalement, Stowe *et coll.* [2007] ont montré que les liaisons N–H et B–H du DADB sont plus réactives que celles de AB. Ces liaisons sont plus acides. La barrière énergétique de la réaction entre le DADB avec AB est plus faible que celle de la réaction entre deux AB,  $48 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Heldebrant 2008] vs.  $184 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Gutowska 2005]. Or, la formation de DADB dans la porosité du matériau hôte CA a été vérifiée par RMN solide  $^{11}\text{B}$  (Figure 3.11), ce qui peut donc expliquer la décomposition de l'AB à température ambiante avec la suppression de l'étape d'induction et l'accélération de la déshydrogénation.

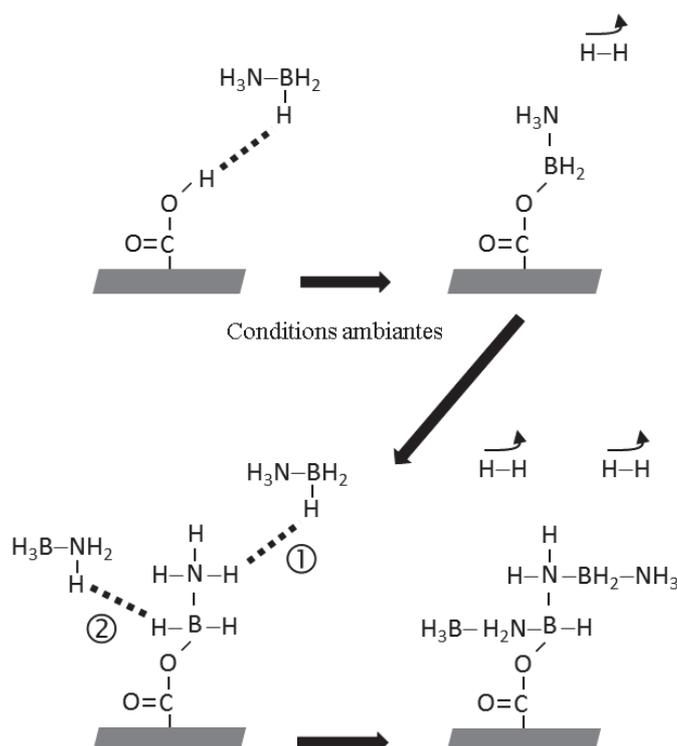


Figure 3.12. SCHEMA DU MECANISME REACTIONNEL ACIDE-BASE DE LA DECOMPOSITION DE AB CONFINÉ DANS LE CHARBON ACTIF.

### 3. IMPREGNATION DE AB DANS CA'

L'utilisation du charbon actif sous forme de poudre en tant que matériau hôte est un moyen efficace pour déstabiliser AB. La déshydrogénation, dans ce cas, débute à température ambiante et devient intense à température intermédiaire. Cependant, un second inconvénient lié à l'utilisation de charbon actif sous forme de poudre a été rencontré en plus de l'instabilité lors du stockage du composite dans des conditions ambiantes. L'utilisation de poudre complexifie l'étape de lavage et la récupération du produit en fin d'expérience. Dans ce contexte, nous avons envisagé l'utilisation d'un charbon actif sous forme de monolithe que nous appellerons CA'.

#### 3.1. PARTIE EXPERIMENTALE

Les produits chimiques utilisés sont listés ci-après : ammoniaborane  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  (Sigma Aldrich, pureté 97 %), charbon actif Norit RX3 (pureté 97%) et THF anhydre sur tamis moléculaire

(Sigma Aldrich, pureté 99%). Tous les produits utilisés sont stockés sous argon. Les précurseurs solides sont manipulés dans une boîte à gants remplie d'argon (MBraun M200B,  $\text{H}_2\text{O} < 0.1$  ppm,  $\text{O}_2 < 0.1$  ppm). Toutes les étapes de synthèse sont effectuées dans des tubes longs de type Schlenk sous rampe mixte vide-argon. Toute la verrerie est préalablement séchée une nuit à l'étuve ( $120^\circ\text{C}$ ), puis tirée sous vide 30 min avant utilisation. Les solvants sont prélevés sous flux d'argon avec des seringues en verre préalablement conditionnées.

Nous avons choisi le THF pour réaliser l'imprégnation d'AB en nous référant aux travaux précédemment décrits. En particulier, nous avons opté pour la troisième méthode d'imprégnation (Figure 3.1.c) mais avons optimisé quelques paramètres. Typiquement 200 mg de CA' ont été transférés dans le tube de type Schlenk en boîte à gants. Sous rampe mixte vide-argon, le tube est plongé dans un bain d'huile à  $150^\circ\text{C}$ . Un dégazage sous vide pendant 24 h est effectué, ensuite le tube a été refroidi à  $0^\circ\text{C}$ . Une solution de 200 mg d'AB dans 2 mL de THF a été préparée. Cette solution, à l'aide d'une seringue, a été injectée sur l'échantillon CA' maintenu sous vide. Le tube est ensuite placé dans un bain à ultrasons à  $0^\circ\text{C}$  pendant 15 min. Cette étape permet d'optimiser l'imprégnation de la solution organique dans la porosité. Le matériau imprégné est alors laissé sous vide statique toute une nuit. Puis, l'échantillon a été séché sous vide pour retirer le solvant, ensuite lavé rapidement avec du THF pur pour solubiliser l'AB à l'extérieur du monolithe. Enfin, l'échantillon à  $0^\circ\text{C}$  a été séché pendant 48 h sous vide dynamique pour extraire toute trace de solvant. Ainsi, l'échantillon CA'@AB est préparé. Nous avons répété ce protocole deux fois sur un même échantillon de CA'. Le produit issu de cette préparation est nommé CA'@2AB. De la même manière, nous avons élaboré les nanocomposites CA'@3AB et CA'@4AB, avec 3 et 4 imprégnations successives, respectivement.

## 3.2. CARACTERISATIONS TEXTURALES ET STRUCTURALES

### 3.2.1. MANOMETRIE D'ADSORPTION D'AZOTE

Le matériau hôte CA' et les 4 composites CA'@nAB (n=1 à 4) ont été analysés par manométrie d'adsorption d'azote avec l'appareil Sorptomatic 1990 Series. Le dégazage des échantillons contenant AB a été fait à  $0^\circ\text{C}$  pendant 48 h et celui de CA' a été fait à  $200^\circ\text{C}$  pendant la même durée. La Figure 3.13 montre l'isotherme d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  du

$\text{CA}'$  avant imprégnation et celle du composite  $\text{CA}'@4\text{AB}$ <sup>26</sup>. L'isotherme de  $\text{CA}'$  est semblable à celle de l'échantillon  $\text{CA}$ . Elle est la somme de type I et IV ce qui correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire [Sing 1985]. Comme le phénomène n'est pas réversible, nous observons une hystérèse entre les courbes d'adsorption et de désorption d'azote. L'hystérèse est plutôt type H4 qui est souvent observée avec des adsorbants microporeux. Une surface spécifique de  $1120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , un volume mésoporeux de  $0.57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  et un volume microporeux de  $0.48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ont été mesurés. Une taille moyenne des pores de  $5.1 \text{ nm}$  a été déterminée par la méthode BJH (Barett-Joyner-Halenda).

Le profil des isothermes des nanocomposites  $\text{CA}'@n\text{AB}$  ( $n = 1, 2, 3$  et  $4$ ) est très proche. Les isothermes sont de type II, suggérant une structure non-poreuse ou macroporeuse. Dans notre cas, il s'agit plutôt d'une structure non-poreuse [Sing 1985]. Le Tableau 3.1 présente les résultats obtenus en termes de surface spécifique et volume poreux.

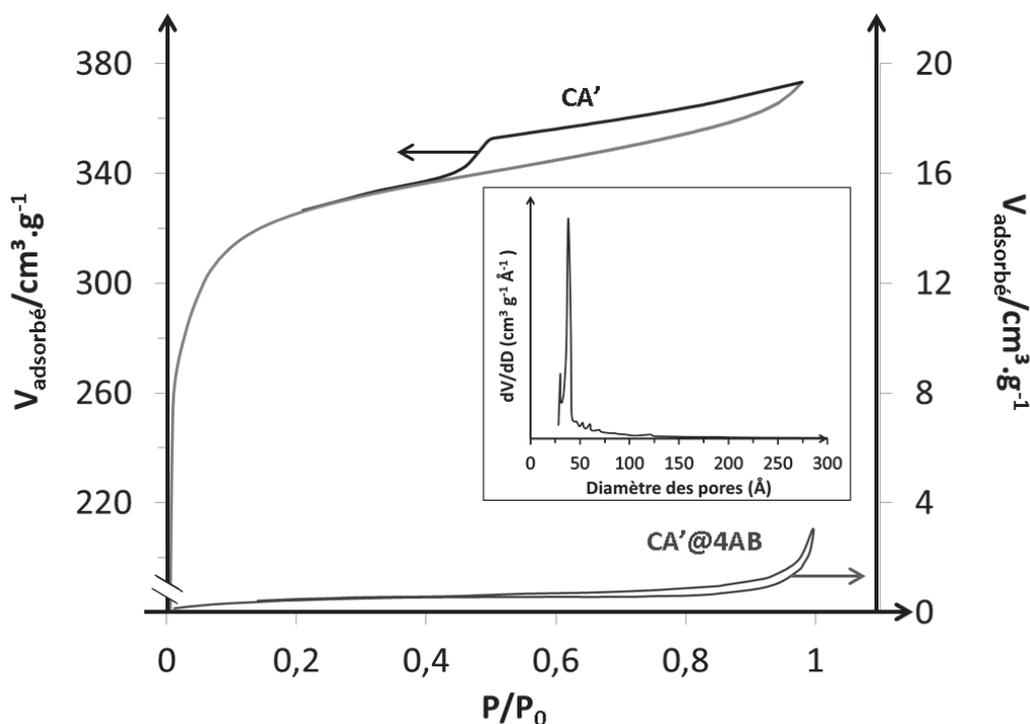


Figure 3.13. ISOTHERMES D'ADSORPTION-DESORPTION DE  $\text{N}_2$  DE  $\text{CA}'$  ET L'ÉCHANTILLON  $\text{CA}'@4\text{AB}$ .

<sup>26</sup> Les quatre isothermes des différents composites  $\text{CA}'@n\text{AB}$  synthétisés sont similaires. (Annexe C)

Tableau 3.1. Surfaces spécifiques et volumes mésoporeux des échantillons  $CA'$  et  $CA'@nAB$  ( $n = 1, 2, 3$  et  $4$ ) composites (cf. Annexe C)

Echantillons	Surface spécifique	Volume mésoporeux
	( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
$CA'$	1120	0.57
$CA'@AB$	137	0.11
$CA'@2AB$	80	0.07
$CA'@3AB$	35	0.06
$CA'@4AB$	2	0.002

Nous remarquons que les valeurs de la surface spécifique et du volume poreux diminuent après les infiltrations successives, ce qui justifie le changement dans le profil de l'isotherme de l'échantillon  $CA'$  avant et après imprégnation. Nous supposons qu'avec la diminution de la valeur de la surface spécifique et le volume poreux, nous avons pu remplir les pores du matériau hôte  $CA'$  par AB [Gutowska 2005, Srinivas 2011, Zhong 2012]. En particulier, les valeurs de surface spécifique et de volume poreux pour le dernier échantillon ( $n = 4$ ) sont très faibles (2 et 0.002 respectivement). Ceci pourrait suggérer que l'imprégnation est optimale après 4 cycles d'imprégnation. Cependant, cet échantillon présente une quantité importante de AB à l'extérieur du monolithe. Celui-ci a donc été écarté de l'étude et, dans la partie suivante, nous ne présenterons que les résultats obtenus avec les nanocomposites  $CA@nAB$  avec  $n = 1, 2$  et  $3$ .

### 3.2.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Comme dans la première étude, nous avons analysé les 3 nanocomposites par spectroscopie IR. L'analyse a été faite sur un appareil Nicolet 710 (résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et accumulation sur 64 scans). Les spectres obtenus sont montrés à la Figure 3.14. Nous remarquons l'absence des bandes caractéristiques de AB dans les trois cas (cf. Annexe D pour le  $CA@4AB$ ). Ceci rend compte de l'absence de AB à l'extérieur du monolithe, confirmant une infiltration et un confinement réussis [Si 2011].

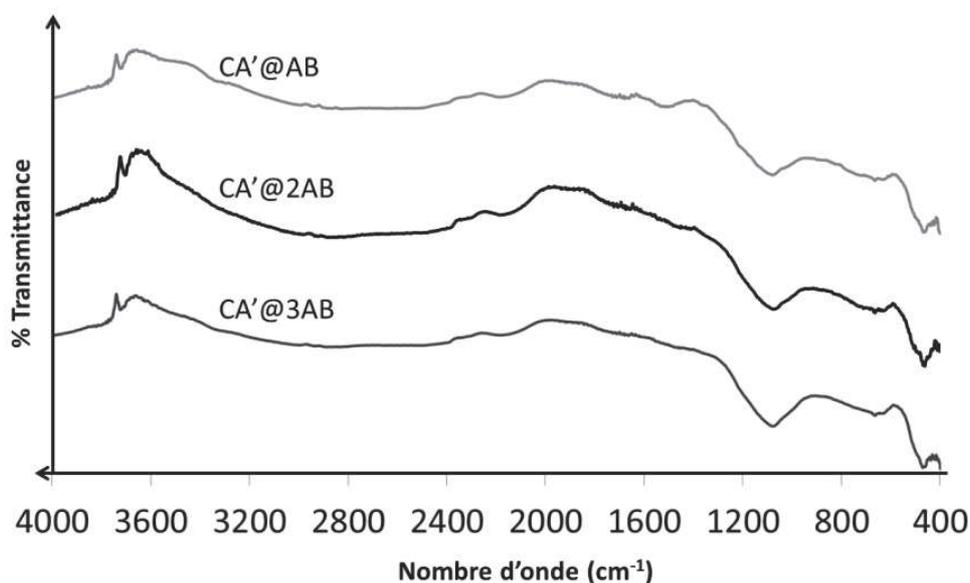


Figure 3.14. SPECTRES IR DES NANOCOMPOSITES  $\text{CA}'@n\text{AB}$  : POUR  $n = 1, 2$  ET  $3$ .

### 3.3. CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES

Les 3 nanocomposites ont été ensuite analysés par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre sur un PANalytical X'pert pro MPD équipé d'un détecteur X'celerator. La radiation utilisée est celle du cuivre  $\text{Cu K}\alpha$  :  $\lambda_1 = 1.5405980 \text{ \AA}$  et  $\lambda_2 = 1.5444260 \text{ \AA}$ . Le pas utilisé est de  $0.016^\circ$  avec une acquisition de 80 s par pas, entre  $2\theta = 20^\circ$  et  $60^\circ$ . Un film Kapton<sup>®</sup> a été utilisé pour protéger le produit de l'humidité et de l'air. Les diffractogrammes des 4 échantillons et celui du matériau hôte  $\text{CA}'$  sont présentés à la Figure 3.15. Aucun pic de diffraction caractéristique de la structure cristallographique de AB n'a été observé, suggérant l'absence de borane à l'extérieur de la porosité des monolithes [Srinivas 2011, Zhang 2011, Peng 2012]. Ceci est en accord avec les observations en spectroscopie IR et met par ailleurs en lumière l'intérêt de l'étape de lavage nécessaire pour éliminer l'excès d'ammoniorane à l'extérieur du matériau hôte  $\text{CA}'$ . Les pics de diffractions larges ( $2\theta = 21^\circ, 25^\circ, 42^\circ$ ), caractéristiques d'un matériau amorphe, correspondent à ceux du matériau hôte  $\text{CA}'$  (Figure 3.15).

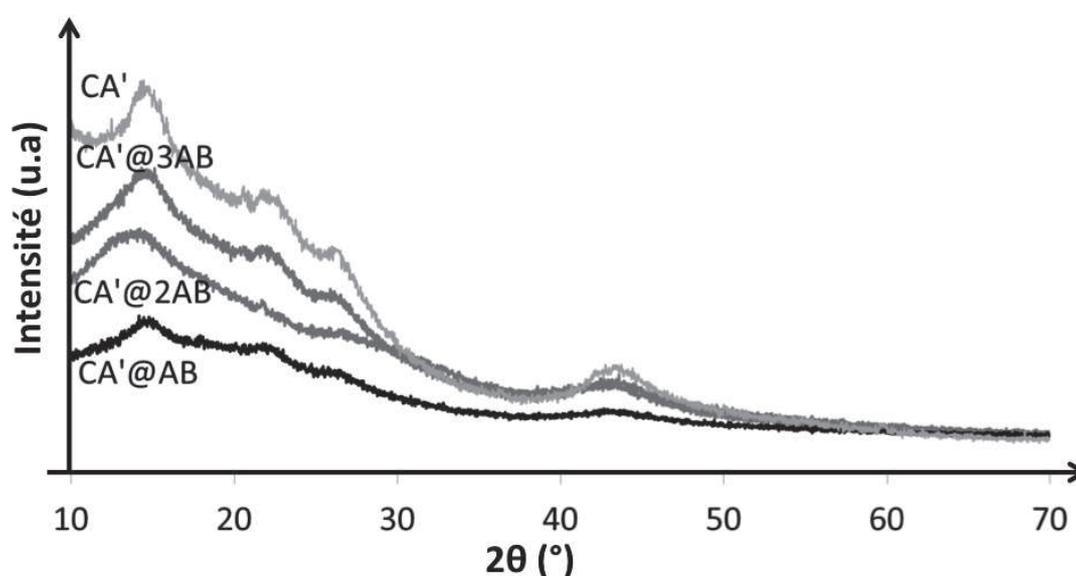


Figure 3.15. DIFFRACTOGRAMMES DES 3 ECHANTILLONS  $\text{CA}'@n\text{AB}$  ( $n = 1, 2$  ET  $3$ ) ET DE  $\text{CA}'$ .

### 3.4. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES

Les ATG ont été effectuées sur un appareil TGA Q500 (TA instruments)<sup>27</sup> sous flux dynamique d'azote ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ). Une rampe de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  a été appliquée jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ . Des creusets en aluminium de  $100 \mu\text{L}$  ont été remplis en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon puis sertis dans le but d'éviter tout contact avec l'atmosphère lors de son transfert dans l'appareil. Avant analyse, le couvercle du creuset est percé avec une aiguille fine pour permettre le dégagement gazeux généré lors de la montée en température. Une masse entre 6 et 7 mg de produit a été analysée. Le thermogramme des 3 nanocomposites  $\text{CA}'@n\text{AB}$  est présenté à la Figure 3.16.

<sup>27</sup> L'analyseur thermogravimétrique dont nous disposons n'est pas couplé à un spectromètre de masse (mais un spectroscopie IR) et ne permet donc pas l'analyse des gaz.

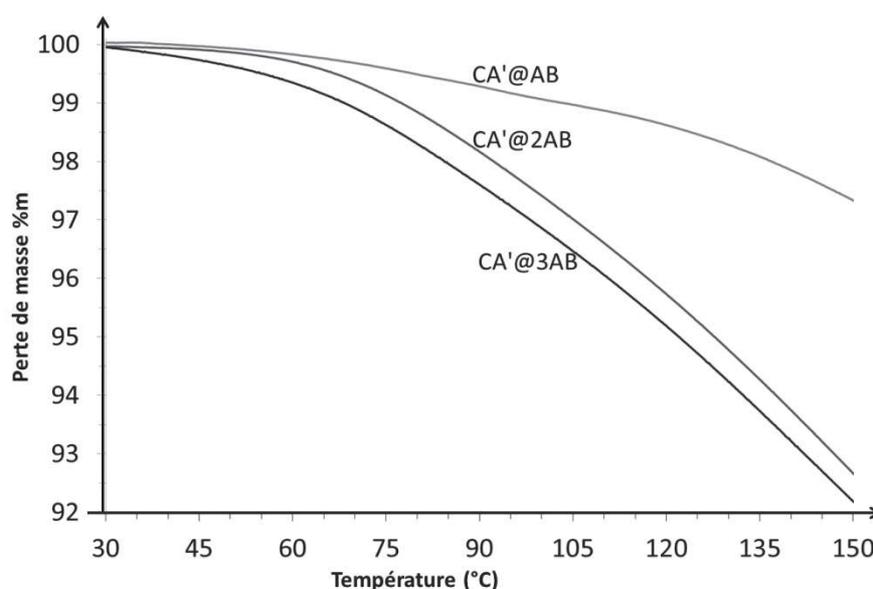


Figure 3.16. RESULTAT PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES 3 NANOCOMPOSITES  $\text{CA}'@n\text{AB}$ .

Le composite  $\text{CA}'@n\text{AB}$  commence sa décomposition à  $30^\circ\text{C}$  et d'une façon continue jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  avec une perte de  $2.4\%m$  à cette température. Les 3 profils de la perte de masse en fonction de la température sont similaires. Comme attendu, la perte de masse augmente avec l'augmentation du nombre d'imprégnations ( $n = 1, 2$  et  $3$ ). A  $85^\circ\text{C}$ , les différentes pertes de masse sont notées comme suit :  $0.6, 1.5$  et  $2.3\%m$ , respectivement pour les échantillons  $\text{CA}'@n\text{AB}$  avec ( $n=1, 2$  et  $3$ ). Le profil général de la perte de masse des nanocomposites en fonction de la température est similaire à celui reporté pour  $\text{AB}$  nanoconfiné dans des matériaux hôtes comme l'échantillon  $\text{CA}$  sous forme de poudre étudié précédemment ( $\text{CA}@n\text{AB}_{\text{THF}}$ ) (page 110, Figure 3.5), le carbone mésoporeux CMK3 [Li 2009], ou le polyacrylate de méthyle [Zhao 2009], ou les nanotubes de carbone [Li SF 2010].

Ainsi, l'infiltration de  $\text{AB}$  a été efficace dans le matériau hôte  $\text{CA}'$  suite à 3 imprégnations successives. Comme ce fut le cas avec le matériau hôte  $\text{CA}$ , la présence de groupements carboxyliques en surface du matériau initie la déshydrogénation de  $\text{AB}$  par des réactions acido-basiques entre protons et hydrures. Dans ce cas, nous pouvons supposer, par comparaison aux résultats obtenus avec le matériau hôte  $\text{CA}$ , que le dégagement de  $\text{H}_2$  ( $2.3\%m$  à  $85^\circ\text{C}$ ) est relativement pur pour des températures  $<100^\circ\text{C}$ .

Des analyses calorimétriques différentielles ont également été faites sur ces nanocomposites (dans les mêmes conditions expérimentales que les ACD para. 2.4 page 111). Les profils correspondent à un comportement caractéristique d'une décomposition de l'AB nanoconfiné [Li 2009] où le flux de chaleur augmente progressivement avec l'augmentation de la température. Etant donné les résultats logiques, les courbes correspondantes sont regroupées en Annexe E.

### 3.5. DISCUSSION

Les infiltrations successives de AB, jusqu'à 3 dans nos conditions, permettent d'optimiser la quantité de matériau confinée dans le matériau hôte **CA'**. Toute tentative d'infiltration supplémentaire conduit à la présence de l'AB à la surface du matériau hôte. Avec 3 infiltrations, la porosité du matériau hôte **CA'** serait donc saturée. Ceci a notamment été confirmé par manométrie d'adsorption-désorption d'azote.

Cependant, l'utilisation d'un solvant pour l'infiltration est problématique du fait que celui-ci aussi occupe également un volume. Dès lors, la quantité d'AB infiltré se trouve limitée par la présence du solvant. Par contre, il y a un effet positif lié à la présence de ces molécules de solvant. Après extraction, un « vide » est laissé entre les molécules du borane, ce qui augmente le désordre dans le réseau de AB et ainsi favorise la décomposition [Li 2009].

L'effet bénéfique du nanoconfinement de AB dans des matériaux hôtes de type charbon actif sur ses priorités de déshydrogénation est dû aussi aux interactions acido-basiques entre les groupements carboxyliques en surface du matériau hôte et AB. Cependant, elles conduisent aussi à un matériau instable dans les conditions ambiantes [Feaver 2007, Si 2011, Zhang 2011, Srinivas 2012].

## 4. CONCLUSION

Nous avons optimisé la méthode d'imprégnation de l'AB dans un matériau hôte, en utilisant le THF comme solvant. Nous avons vu qu'avec l'utilisation de charbon actif, nous avons réussi à déshydrogéner l'ammoniorborane nanoconfiné à des températures plus basses que AB brut. La déstabilisation a été possible en combinant l'effet de nanoconfinement et des

réactions acide-base des groupes carboxyliques sur la surface de CA avec AB. En augmentant la surface spécifique et le volume poreux du charbon actif, nous avons pu augmenter la quantité de l'AB imprégné et ainsi augmenter la déshydrogénation de l'AB. Ainsi, nous avons atteint notre deuxième objectif, à savoir optimiser le processus d'imprégnation pour déstabiliser AB en utilisant le charbon actif comme matériau hôte commercial. Cependant, la décomposition commence à basse température et conduit à un matériau instable dans les conditions ambiantes.

Cette instabilité est causée principalement par les réactions entre les groupements carboxyliques à la surface du matériau hôte CA et l'ammoniaque. Dans ce contexte, il serait intéressant de confiner AB dans un matériau hôte sans groupements réactifs en surface des pores. Sur la base de l'expertise de notre groupe sur l'élaboration de BN poreux, nous proposons une étude sur le nanoconfinement de l'AB dans deux types de BN poreux. Le 1<sup>er</sup> type est obtenu par frittage à haute température puis broyage des nanoparticules de BN et le second est élaboré par réplique du charbon actif monolithe. Ces matériaux sont obtenus à partir de précurseurs moléculaires et polymères.



**-IV- NANOCONFINEMENT DE  
NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> DANS DU NITRURE DE  
BORE POREUX**



## 1. INTRODUCTION

La déstabilisation de AB, et donc du réseau intermoléculaire  $\text{H}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}$  par nanoconfinement, a été expliquée dans le chapitre précédant par deux phénomènes : le premier est un pur effet de nanoconfinement qui nanostructure l'AB [Gutowska 2005, Feaver 2007] et le second est associé aux interactions de surface acido-basiques entre  $\text{H}^{\delta-}$  du groupement  $\text{BH}_3$  de AB et  $\text{H}^{\delta+}$  de groupements carboxyles sur la surface du charbon actif [Li 2009, Zhang 2011]. Nous avons démontré dans le chapitre précédant que ces interactions acido-basiques améliorent certes la libération de l'hydrogène, mais elles conduisent aussi à un matériau instable dans les conditions ambiantes [Feaver 2007, Si 2011, Zhang 2011, Srinivas 2012]. Pour éviter une instabilité du matériau composite tout en déstabilisant AB, il est donc crucial que le matériau hôte ait une surface inerte. Ceci est d'autant plus important que, d'un point de vue plus fondamental, cela permettra de mieux quantifier l'effet de nanoconfinement tout en cernant les mécanismes réactionnels et en identifiant les intermédiaires de réaction.

Dans ce contexte, nous avons choisi de travailler avec le nitrure de bore (BN) comme matériau hôte. Ce choix a été motivé pour plusieurs raisons. Premièrement, nous avons vu dans le chapitre 1 que AB est un précurseur du BN [Staubitz 2010, Frueh 2011] et peut conduire en phase gazeuse à l'obtention du BN nanostructuré (nanosphères, nanotubes et films) [Wolf 2000, Wang 2008, 2009, Ci 2010, Song 2010, Liu 2011, Whittell 2011]. En phase solide, AB passe par différents intermédiaires comme la borazine [Kim 1999, Kim 2013], qui conduit à la formation des nanofeuillets de BN par déposition chimique en phase vapeur [Corso 2004] ou de nanoparticules de BN par nébulisation et pyrolyse selon un processus en une étape [Salles 2009]. Ces nanoparticules servent alors de précurseur pour l'obtention de nanocapsules qui sont considérées comme matériau hôte dans la 1<sup>ère</sup> partie du présent chapitre. A plus haute température, il se transforme en polymères de type polyamino-/iminoboranes et polyborazylène. Ce dernier permet de préparer diverses textures et formes de BN par réplique de structures poreuses et par décomposition thermique (Figure 4.1).

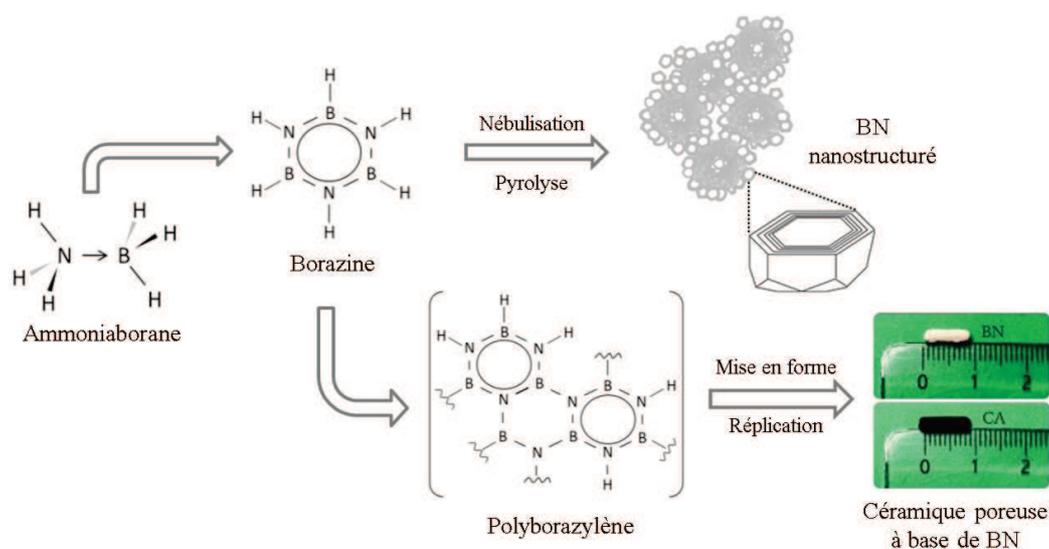


Figure 4.1. SCHEMA ILLUSTRANT L'ELABORATION DU BN NANOSTRUCTURE ET DE CERAMIQUE POREUSE.

La deuxième raison est que le BN est un matériau à faible densité ( $2.27 \text{ g cm}^{-3}$ ) ce qui est important pour ne pas impacter trop négativement les capacités gravimétriques en hydrogène du matériau composite  $\text{BN@AB}$  obtenu par confinement. La troisième raison est que les céramiques non-oxydes et poreuses, et plus particulièrement le BN, n'ont jamais été considérées comme matériaux hôtes pour le nanoconfinement de AB. Et dernièrement, la matrice du BN pourra favoriser la formation du polyborazylène lors de la décomposition thermolytique de AB confiné. Ceci facilitera l'étape de régénération en  $\text{H}_2$  évoqué par Sutton *et coll.* [2011] que nous avons citée dans le premier chapitre.

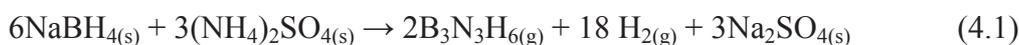
Dans ce chapitre, nous allons décrire l'élaboration de matériaux poreux à base de BN, que nous avons exploités ensuite pour le nanoconfinement de AB. Ceux-ci seront suivis par les différentes caractérisations réalisées sur les différents composites  $\text{BN@AB}$  élaborés.

## 2. SYNTHÈSE DE LA BORAZINE

La borazine a été préparé selon le protocole reporté par Widemann et Sneddon [1995]. Les réactifs que nous avons utilisés durant cette synthèse sont le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  (Acros, pureté 99%), le sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Sigma Aldrich, pureté  $\geq 99\%$ ) et le tétraéthylène glycol diméthyléther noté tétraglyme comme solvant de réaction (Sigma Aldrich, pureté 99%). Tous les réactifs sont stockés et manipulés sous atmosphère contrôlée d'argon, c'est à dire dans une boîte à gants (MBraun M200B,  $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ).

Toutes les étapes de synthèse sont effectuées dans des ballons ou des tubes longs de type Schlenk sous rampe mixte vide-argon. Toute la verrerie est préalablement séchée une nuit à l'étuve ( $120^\circ\text{C}$ ) puis tirée sous vide 30 min à température ambiante. Les solvants sont prélevés sous flux d'argon avec des seringues en verre préalablement conditionnées.

La synthèse de la borazine est très complexe. Elle se réalise sous vide en utilisant 41 g de  $\text{NaBH}_4$  et 186 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  selon l'équation 4.1 dans 500 mL de tétraglyme utilisé comme solvant de réaction. A noter que les réactifs sont au préalable finement broyés et séchés séparément sous vide dynamique pendant 24 h.



La montée progressive de la température du milieu réactionnel, de la température ambiante à  $120^\circ\text{C}$ , puis une isotherme de 2 h à cette température, provoque le dégagement de  $\text{H}_2$  et de la borazine. Cette dernière sera piégée progressivement à l'aide d'une série de pièges à froid (azote liquide) placés en aval. Le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est le sel formé lors de la synthèse. Dans la Figure 4.2 est représenté le schéma du protocole expérimental qui se divise en deux parties : la première est constituée du ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, le tout monté sous une rampe mixte vide-argon et placé dans un bain d'huile pour contrôler la température du milieu réactionnel; et la deuxième partie est constituée de 3 tubes long types Schlenk plongés dans 3 *dewars* contenant de l'azote liquide.

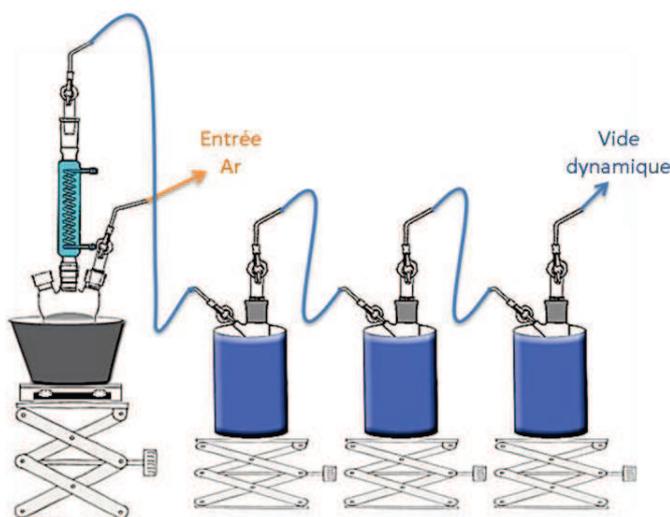


Figure 4.2. SCHEMA DU PROTOCOLE EXPERIMENTALES DE LA SYNTHESE DE LA BORAZINE.

Il est important de signaler que les 500 mL de tétraglyme ont été ajoutés au milieu réactionnel en deux injections, une première de 350 mL pour mettre le  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sous agitation vigoureuse et ensuite une deuxième injection de 150 mL après avoir additionné le  $\text{NaBH}_4$  au milieu réactionnel. La réaction démarre immédiatement lors de cette addition et l'entrée d'argon est très rapidement coupée pour récupérer le gaz formé au fur et à mesure de l'avancement de la synthèse. La réaction est très violente et nous observons un phénomène de moussage important tout au long de la réaction pendant 10 h. En absence de dégagement gazeux, la réaction est arrêtée pour laisser refroidir le milieu réactionnel. En aval de ceci, la borazine est alors récupérée dans le premier piège par le procédé de « *Trap-to-trap distillation* » qui consiste à laisser évaporer la borazine du premier piège et à la récupérer dans le piège à froid suivant. Ceci permet de séparer la borazine, du composé secondaire le polyaminoborane piégé systématiquement après sa formation lors de la synthèse. En effet, et contrairement à ce que montre la réaction (Equation 4.1), un polyaminoborane est formé au cours de la synthèse [Kim 1999]. Cependant, un contrôle rigoureux lors de la synthèse (la température et le vide) permet de diminuer la formation de ce polymère et favoriser la formation de la borazine. Après récupération de cette dernière dans le troisième et dernier piège, le contenu de celui-ci est transféré dans un autre tube long type Schlenk pour être ensuite placé dans un congélateur à  $-18^\circ\text{C}$ . Cette étape est nécessaire en raison de la tension de vapeur de la borazine assez importante à température ambiante, ce qui peut induire son évaporation progressive à cette température.

### 3. IMPREGNATION D'AB DANS LES NANOCAPSULES DE BN

#### 3.1. SYNTHÈSE DES NANOCAPSULES BN AVANT ( $\text{BN}_{CAP}$ ) ET APRES ( $\text{BN}_{BM}$ ) BROYAGE MECANIQUE

Notre première étude sur le nanoconfinement de l'AB dans le BN comme matériaux hôte a concerné les nanocapsules BN. Le procédé d'obtention de ces nanocapsules est relativement complexe. La borazine est nébulisée en microgouttelettes dans un 1<sup>er</sup> temps qui sont alors pyrolysées à  $1400^\circ\text{C}$  sous flux d'azote pour générer des nanoparticules de BN récupérées dans des pièges [Salles 2009]. Ces nanoparticules sont alors chauffées à  $2000^\circ\text{C}$  sous flux d'azote pour former des nanocapsules BN que l'on nommera  $\text{BN}_{Cap}$  [Bernard 2011, Salles 2012] (Figure 4.3).

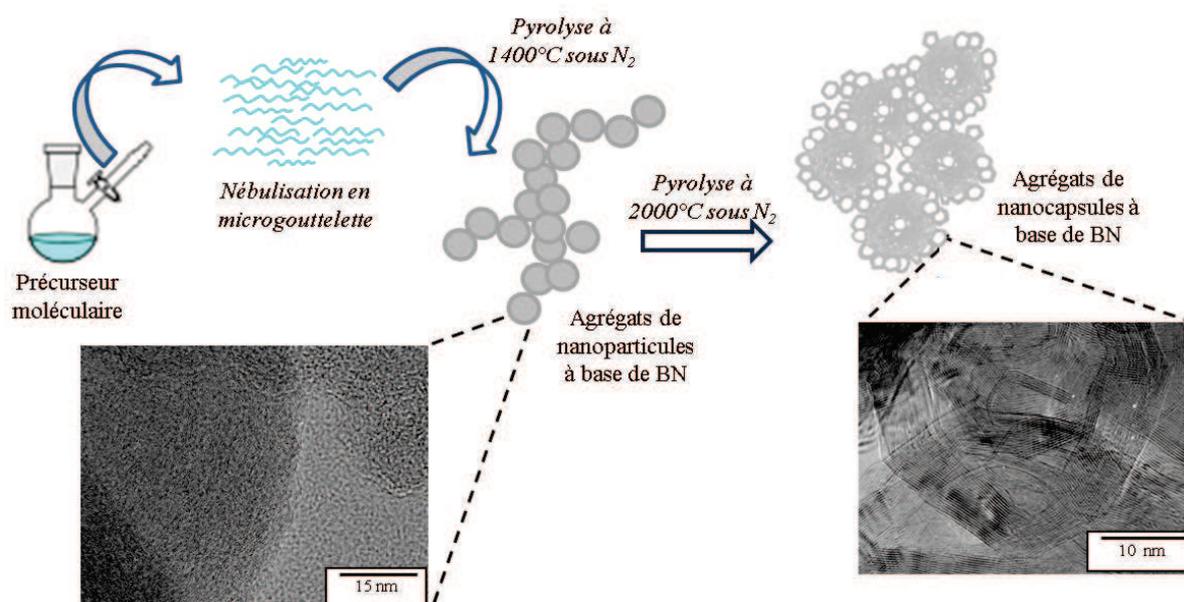


Figure 4.3. SCHEMA ILLUSTRANT L'ELABORATION DE BN NANOCAPSULES PAR NEBULISATION ET PYROLYSE A PARTIR DE LA BORAZINE.

Ces nanocapsules sont ensuite broyées mécaniquement (notées  $\text{BN}_{\text{BM}}$ ) afin de créer de la mésoporosité dans leurs parois et de permettre par la suite l'infiltration de l'AB. Pour cela, une masse de 200 mg de nanocapsules de BN ( $\text{BN}_{\text{cap}}$ ), a été introduite dans un réacteur métallique de 25 mL du broyeur mécanique à système de rotation planétaire Retsch PM 100. Les  $\text{BN}_{\text{cap}}$  ont été dégazés au préalable sous vide dynamique pendant 24 h à 150°C. Une masse de bille a été ajoutée de sorte d'avoir un rapport massique billes:BN de 20. Le broyage a été effectué à une vitesse de 600  $\text{tr min}^{-1}$  pendant 1 h. Les nanocapsules de BN ainsi obtenues ont été récupérées et nommées  $\text{BN}_{\text{BM}}$ .

### 3.2. SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES $\text{BN}_{\text{BM}}@AB$

Suite au broyage, une masse de 100 mg de  $\text{BN}_{\text{BM}}$  est pesée et ensuite transférée dans un tube long type Schlenk à l'intérieur d'une boîte à gants (MBraun M200B,  $\text{H}_2\text{O} < 0.1$  ppm,  $\text{O}_2 < 0.1$  ppm). Sous rampe mixte vide-argon, le tube est plongé dans un bain d'huile à 150°C. Un dégazage sous vide pendant 24 h est effectué avant que le tube ne soit refroidi à 0°C. Une solution concentrée de 100 mg d'AB dans 0.5 mL de THF est alors préparée puis injectée à l'aide d'une seringue sur les échantillons  $\text{BN}_{\text{BM}}$  maintenus sous vide en 3 étapes successives séparées par des cycles de séchage. Après la dernière injection, le tube est placé dans un bain à ultrason à 0°C pendant 15 min. Cette étape permet d'optimiser l'imprégnation de la solution

organique dans la porosité. Le matériau imprégné est alors laissé sous vide statique pendant 48 h. Ensuite, l'échantillon est séché sous vide pour retirer le solvant, puis lavé rapidement avec du THF pour solubiliser l'AB à l'extérieur des échantillons  $\text{BN}_{\text{BM}}$ . Enfin, l'échantillon à  $0^\circ\text{C}$  est séché pendant 48 h sous vide dynamique pour extraire toute trace de solvant. Ainsi, l'échantillon  $\text{BN}_{\text{BM}}@\text{AB}$  est obtenu. Il est stocké dans des flacons sous atmosphère d'argon dans un réfrigérateur entre  $3$  et  $4^\circ\text{C}$ .

### 3.3. CARACTERISATIONS TEXTURALES ET CRISTALLOGRAPHIQUES DES NANOCAPSULES $\text{BN}_{\text{CAP}}$

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les échantillons  $\text{BN}_{\text{cap}}$ . En particulier, par microscopie électronique en transmission (MET) et par manométrie d'adsorption d'azote.

#### 3.3.1. CARACTERISATIONS STRUCTURALES

L'étude de microscopie électronique en transmission (MET) et de diffraction des électrons (SAED *Selected Area Electron Diffraction patterns*) a été conduite au CRISMAT de Caen<sup>28</sup> en utilisant l'appareil JEOL 2010F *transmission electron microscope* ( $\text{Cs} = 1 \text{ mm}$ ) fonctionnant à  $200 \text{ kV}$ . Pour la caractérisation des échantillons, un petit morceau de l'échantillon a été broyé dans un mortier en agate contenant de l'éthanol et une gouttelette a été déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film troué en carbone. Les images des échantillons  $\text{BN}_{\text{cap}}$  sont montrées dans la Figure 4.4.

---

<sup>28</sup> Par Prof. Sylvie Malo (CRISMAT-UMR 6508, Caen)

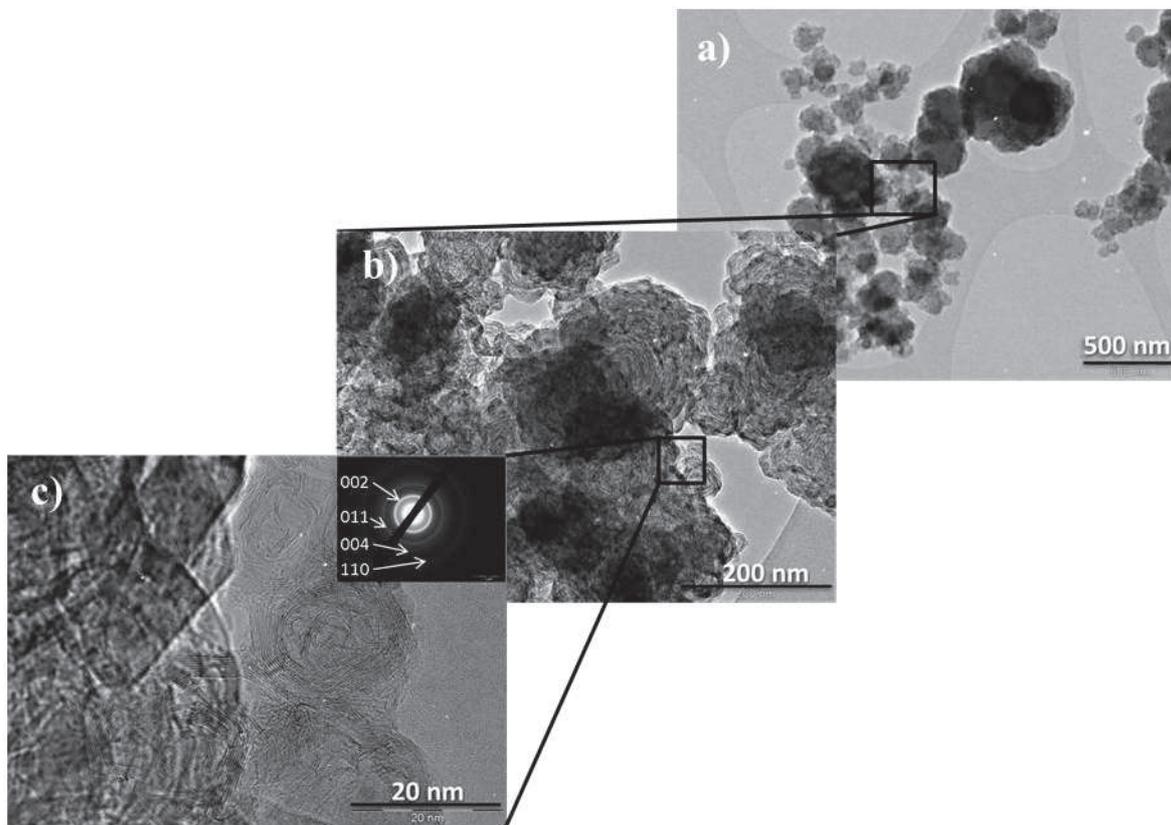
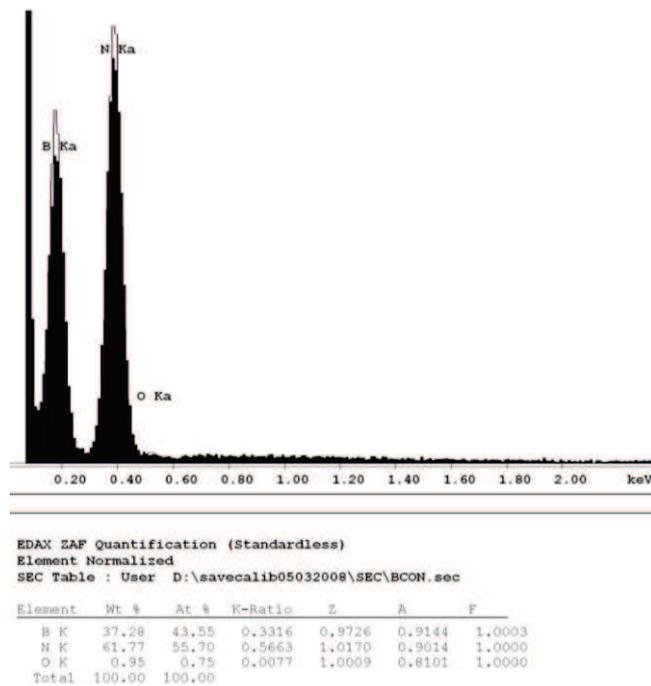


Figure 4.4. IMAGES MET DES CAPSULES  $\text{BN}_{\text{CAP}}$ , LE DIFFRACTOGRAMME ELECTRONIQUE EST PRESENTE SUR LA PHOTO c)

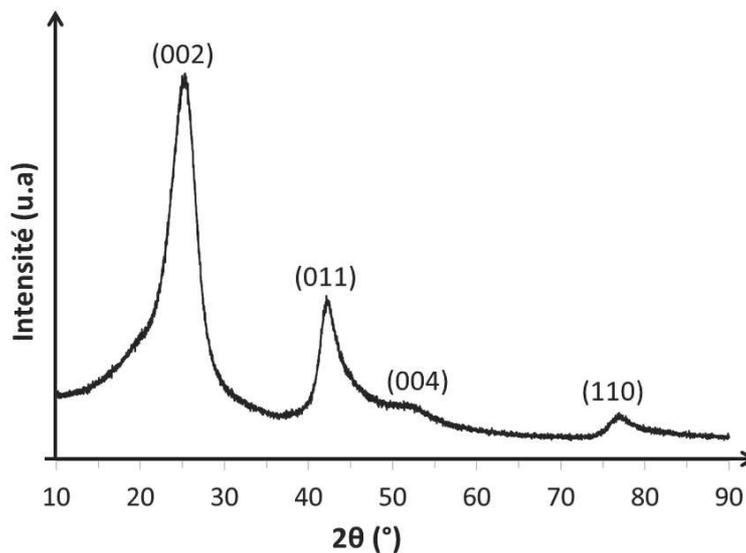
Les images MET montrent des particules BN agglomérées, dont la distribution de taille varie entre 50 et 120 nm et qui forment des morphologies de type « fleur » par agglomération [Salles 2011]. L'image MET HR (haute résolution) montre que ces nanoparticules sont en réalité des nanocapsules très bien cristallisées, dont la taille est de l'ordre de 20 nm (pour celles situées sur la partie externe de la « fleur » alors qu'elle est plutôt de 80 nm pour les capsules situées à l'intérieur de la « fleur »). L'épaisseur de la paroi varie de 3 nm à 9 nm qui équivaut à un empilement de 9 à 28 plans de BN. Le cliché de diffraction électronique confirme la présence des plans réticulaires caractéristiques du nitrure de bore hexagonal.

La teneur en B, N et O a été mesurée pour ces  $\text{BN}_{\text{CAP}}$  par analyse dispersive en énergie<sup>29</sup> sur l'appareil Thermo Scientific System Seven modèles NSS 212. Les valeurs obtenues sont de 43.5, 55.7 et 0.8%at respectivement mettant en avant l'excellente pureté de ces matériaux bien que le rapport B:N soit éloigné de la stœchiométrie (Fig. 4.5).

<sup>29</sup> De l'anglais EDX ou Energy-Dispersive X-ray spectroscopy.

Figure 4.5. SPECTRE EDX DES NANOCAPSULES  $\text{BN}_{\text{CAP}}$ .

Les échantillons  $\text{BN}_{\text{cap}}$  ont été ensuite analysées par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre sur un appareil de type PANalytical X'pert pro MPD. Le pas utilisé est de  $0.016^\circ$  avec une acquisition de 80 s par pas entre  $10^\circ$  et  $90^\circ$ . Le diffractogramme est présenté à la Figure 4.6.

Figure 4.6. DIFFRACTOGRAMME DE RAYONS X DES  $\text{BN}_{\text{CAP}}$  (ICDD # 00-034-0421)

Le diffractogramme confirme les données de microscopie électronique en transmission puisqu'il est caractéristique du nitrure de bore. L'aspect relativement diffus des pics de

diffraction pourrait nous conduire à suggérer que le BN est turbostratique. Ici, c'est plutôt la taille nanométrique des poudres qui explique cet aspect.

### 3.3.2. CARACTERISATIONS TEXTURALES

La caractérisation texturale des échantillons  $\text{BN}_{cap}$  a été réalisée par manométrie d'adsorption d'azote avec l'appareil Sorptomatic 1990 Series. Le dégazage des échantillons a été fait à  $200^\circ\text{C}$  pendant 48 h. La Figure 4.7 montre l'isotherme d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  de ces échantillons. L'isotherme est de type II et correspond donc à une structure non-poreuse ou macroporeuse. Dans notre cas, il s'agit plutôt d'une structure non-poreuse comme l'a montré la microscopie électronique en transmission puisque nous ne pouvons pas accéder à la porosité des nanocapsules [Sing 1985]. Une surface spécifique de  $21.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a été mesurée.

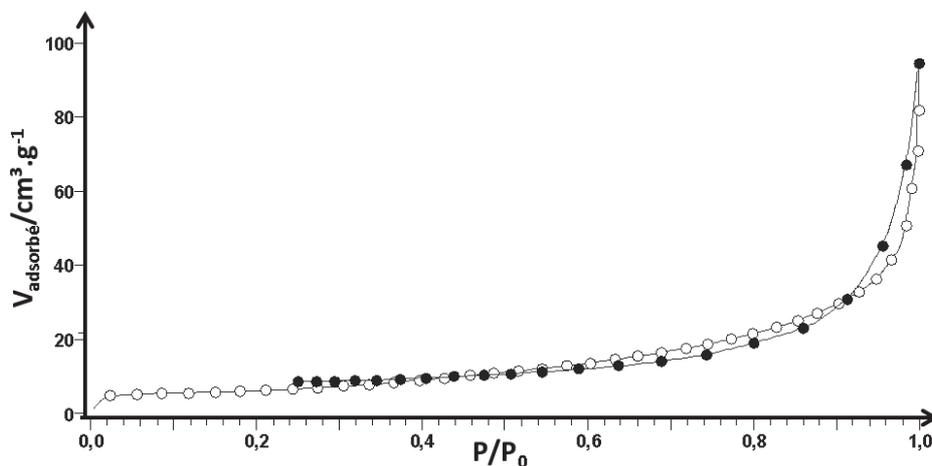


Figure 4.7. ISOTHERMES D'ADSORPTION-DESORPTION DE  $\text{N}_2$  DE  $\text{BN}_{cap}$ .

En raison de l'absence de porosité dans les parois des échantillons  $\text{BN}_{cap}$  et de la faible surface spécifique mesurée, l'AB ne pourra pas être nanoconfiné dans ces échantillons. Dans ce contexte, nous avons procédé au broyage mécanique de ces matériaux pour obtenir les échantillons  $\text{BN}_{BM}$  qui ont alors été mis en œuvre pour le nanoconfinement de l'AB.

### 3.4. CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET TEXTURALES DES NANOCAPSULES $\text{BN}_{BM}$ ET NANOCOMPOSITES $\text{BN}_{BM}@AB$

La porosité est une propriété cruciale pour la réussite du nanoconfinement. Suite aux études menées sur les échantillons  $\text{BN}_{\text{cap}}$ , nous avons donc appliqué le broyage mécanique pour obtenir les échantillons  $\text{BN}_{\text{BM}}$ . Nous avons essentiellement caractérisé ces matériaux par microscopie électronique en transmission (MET) et manométrie d'adsorption d'azote.

### 3.4.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

L'étude par MET a été conduite en utilisant le même appareil que précédemment (partie 3.3.1 page 137) et dans les mêmes conditions expérimentales. Les images des nanocapsules BN après broyage mécanique sont montrées dans la Figure 4.8.

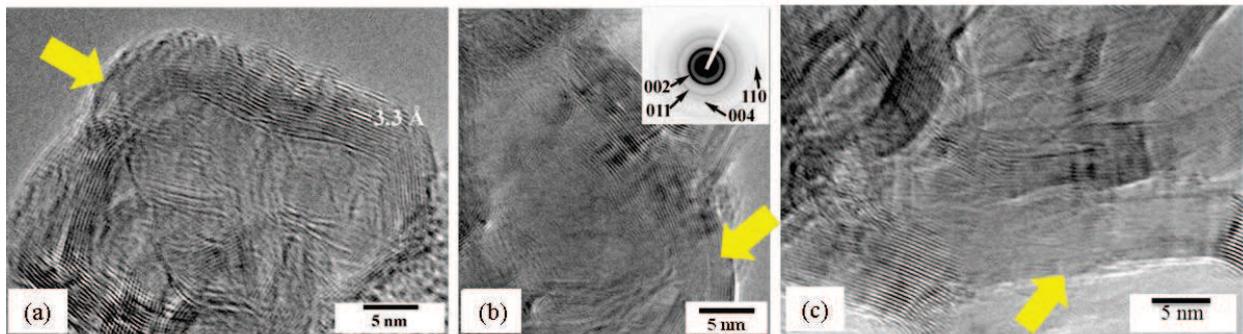


Figure 4.8. IMAGES TEM DES  $\text{BN}_{\text{CAP}}$  : a, b ET c MONTRENT LES NANOCAPSULES BN APRES BROUAGE MECANIQUE. LE DIFFRACTOGRAMME ELECTRONIQUE EST PRESENTE SUR L'IMAGE b). LES FLECHES DE COULEUR JAUNE INDIQUENT LES ZONES DE FRACTURES DANS LES PAROIS DES CAPSULES.

L'observation de l'échantillon  $\text{BN}_{\text{BM}}$  met clairement en évidence la formation de mésopores dans les parois des nanocapsules (indiqués par des flèches jaunes sur la Figure 4.8) qui sont répartis de façon aléatoire le long de la paroi. Le cliché de diffraction électronique nous confirme l'absence de changement structural des échantillons après broyage bien qu'un changement de couleur de l'échantillon après broyage (passage du blanc au beige) ait été observé. Ceci résulte probablement d'une légère amorphisation du matériau qu'il est difficile d'identifier par MET et diffraction des rayons X.

### 3.4.2. MANOMETRIE D'ADSORPTION D'AZOTE

L'échantillon  $\text{BN}_{\text{BM}}$  précédemment observé a été caractérisé par manométrie d'adsorption d'azote avec l'appareil Sorptomatic 1990 Series. Dans la Figure 4.9, nous représentons l'isotherme adsorption désorption de  $\text{N}_2$  de cet échantillon.

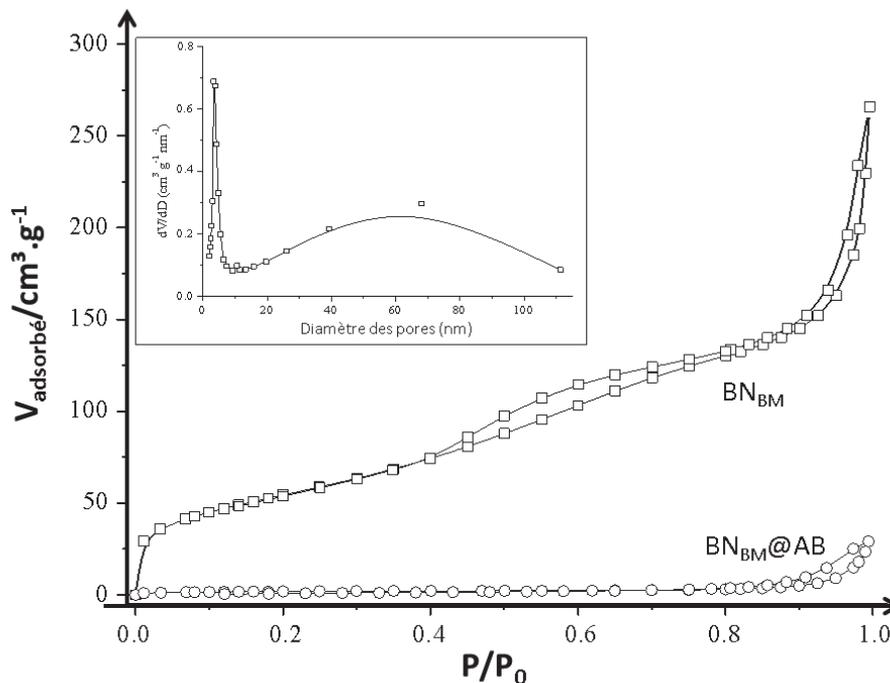


Figure 4.9. ISOTHERME ADSORPTION DESORPTION  $\text{N}_2$  DE  $\text{BN}_{\text{BM}}$  ET  $\text{BN}_{\text{BM}}@AB$ , AVEC DISTRIBUTION DES PORES DE L'ÉCHANTILLON  $\text{BN}_{\text{BM}}$ .

L'échantillon  $\text{BN}_{\text{BM}}$  présente un profil similaire à une combinaison d'isothermes de type II et IV suggérant la présence de macro- et méso-pores avec deux hystérèses bien marquées sur deux intervalles de pression relatives  $P/P_0$ . La première apparaît dans l'intervalle 0.42-0.82 et correspond à un type H3 et la seconde apparaît dans l'intervalle 0.9-1 et correspond à un type H4. Selon la nomenclature de l'IUPAC [Sing 1985], ceci indique que les nanocapsules, après broyage mécanique, sont constituées de différentes tailles et formes de pores [Rouquerol 1994]. La surface spécifique mesurée est de  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et un volume poreux de  $0.29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  est calculé ce qui met en valeur l'intérêt du broyage mécanique des nanocapsules  $\text{BN}_{\text{CAP}}$  pour augmenter la surface spécifique. De plus, la distribution de taille de pore (Figure 4.8) suggère la présence de pores de 3.5 nm de diamètre, résultant probablement de la fracturation de la paroi des nanocapsules. Il a été également mis en évidence la présence de pores dont le

diamètre est centré à 60 nm ce qui représente probablement la taille du cœur des nanocapsules.

Dans ces conditions, nous nous sommes intéressés à l'infiltration des échantillons  $\text{BN}_{\text{BM}}$  par l'AB en solution selon le protocole décrit dans la partie précédente (para. 3.2). Des nanocomposites  $\text{BN}_{\text{BM}}@\text{AB}$  ont ainsi été obtenus. En manométrie d'adsorption d'azote, l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du nanocomposite  $\text{BN}_{\text{BM}}@\text{AB}$  est caractéristique d'un matériau faiblement poreux : le volume poreux obtenu a été de  $0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  alors que la surface spécifique a été de  $6.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ceci démontre que l'AB est bien présent dans le cœur des nanocapsules de BN.

### 3.4.3. DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous avons utilisé le même appareil que les analyses précédentes pour enregistrer le diffractogramme présenté sur la Figure 4.10. L'échantillon a été protégé de l'air et de l'humidité par à un film Kapton<sup>®</sup>.

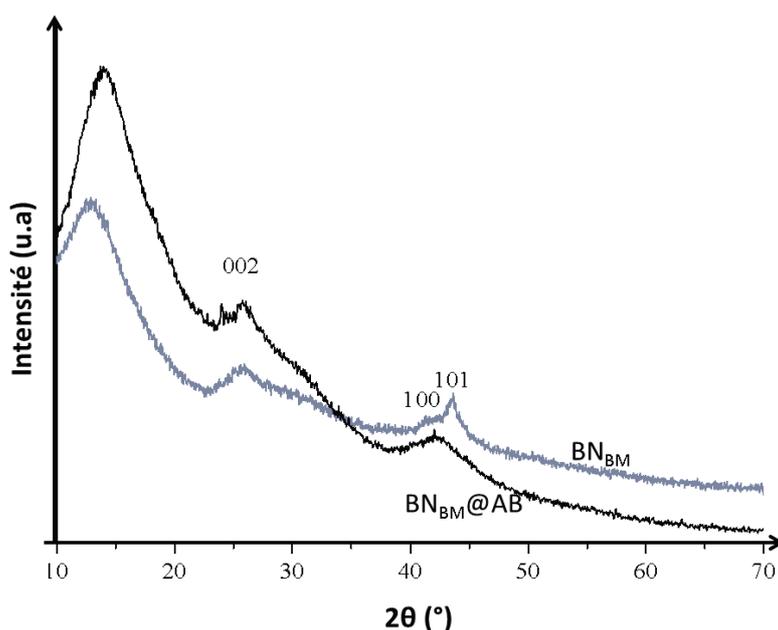


Figure 4.10. DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DE  $\text{BN}_{\text{BM}}$  ET  $\text{BN}_{\text{BM}}@\text{AB}$  (ICDD # 00-034-0421).

Les diffractogrammes des échantillons  $\text{BN}_{\text{BM}}$  et  $\text{BN}_{\text{BM}}@\text{AB}$  sont similaires. En particulier, le diffractogramme de l'échantillon  $\text{BN}_{\text{BM}}@\text{AB}$  ne présente pas les pics de diffraction correspondants à l'AB, mais plutôt les pics de diffractions caractéristiques du BN constituant les nanocapsules. Ceci confirme l'absence de borane à l'extérieur des échantillons  $\text{BN}_{\text{BM}}$ .

Les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre précédemment ont démontré l'intérêt d'utiliser des nanocapsules de BN à paroi mésoporeuse pour nanoconfiner l'AB. Afin de démontrer l'intérêt de cette voie sur le stockage et la libération de l'hydrogène, une analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse a été conduite.

#### 3.4.4. CARACTERISATION THERMOGRAVIMETRIQUE

L'analyse thermique ATG a été effectuée sur l'appareil TGA Q500 (TA instruments) sous flux dynamique d'azote  $60 \text{ mL min}^{-1}$  avec une rampe de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ . Afin d'identifier ces gaz, la sortie du four a été reliée à un spectromètre de masse Anelva MQA200TS. Les courbes enregistrées par le spectromètre de masse, identifiant l'hydrogène, la borazine et l'ammoniac ainsi que la courbe ATG de l'échantillon sont présentées sur la Figure 4.11.

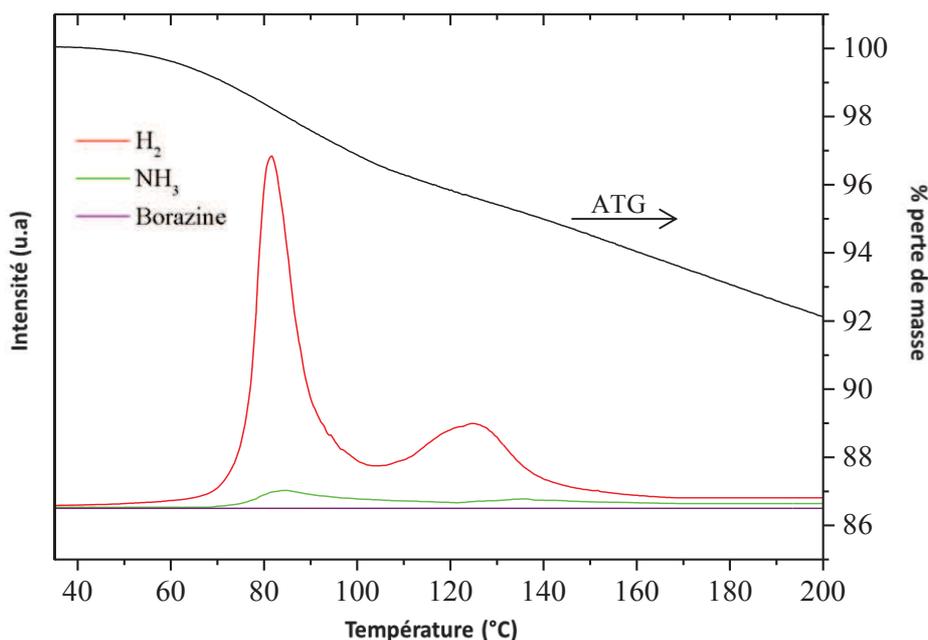


Figure 4.11. RESULTAT DE L'ATG COUPLE AU SPECTROMETRE DE MASSE DU COMPOSITE  $\text{BN}_{\text{BM}}@AB$ .

Le profil ATG de l'échantillon  $\text{BN}_{\text{BM}}@AB$  diffère de celui de l'AB brut (Figure 2.7 page 76). Il y a eu un effet de nanoconfinement et ceci est mis en évidence dès les faibles températures. En effet, la température du pic de décomposition AB a été décalée à  $84^\circ\text{C}$  (par rapport à  $110^\circ\text{C}$  pour AB brut dans nos conditions).

A 85 et 100°C, les pertes de masse respectives sont de 2.1 et 3.2%<sub>m</sub> calculée sur la base de l'échantillon en sa totalité (hydrure + poreux). Nous remarquons, en nous basant sur la Figure 4.11, que la perte de masse de 2.1%<sub>m</sub> à 85°C correspond à un dégagement de  $\text{H}_2$  pur. On peut même remarquer que la décomposition thermolytique de AB nanoconfiné dans le matériau hôte  $\text{BN}_{\text{BM}}$  est majoritairement associée à un dégagement de  $\text{H}_2$ . Dans nos conditions expérimentales, le seul produit secondaire identifié par spectrométrie de masse est l'ammoniac mais avec de faibles quantités et aucune trace de borazine n'a été signalée. Ceci confirme les avantages du nanoconfinement en utilisant les nanocapsules BN à paroi mésoporeuse. Etant donné que nous avons travaillé avec un ratio AB:BN égal à 1, nous pouvons affirmer que la capacité de stockage gravimétrique de  $\text{H}_2$  dans les nanocomposites  $\text{BN}_{\text{BM}}@AB$  à 85°C est de 4.2%<sub>m</sub>.

### 3.5. DISCUSSION

Nous avons vu que la déshydrogénation de AB a pu être accélérée par son nanoconfinement dans des nanocapsules BN. Les résultats sont comparables à ceux de AB confinés dans Mg-MOF [Gadipelli 2011, Srinivas 2013], Ni-MOF [Peng 2012], Zn-MOF [Srinivas 2012], alors que seul l'effet du nanoconfinement est considéré dans notre cas. Les résultats de spectrométrie de masse suggèrent qu'il n'y a aucune trace de borazine comme produit secondaire gazeux. Nos résultats sont néanmoins en contradiction avec les travaux de Neiner *et coll.* [2009] qui ont montré l'évolution de la borazine par décomposition thermolytique de AB en présence de nanoparticules de BN (cependant le BN est utilisé comme additif dans ce cas et non comme matériau hôte comme dans notre cas). Ce problème a été expliqué par des interactions de surface (externes) qui conduisent à la formation de borazine. Nous pouvons donc supposer que la formation de la borazine à partir de la décomposition de AB, en présence de BN, peut être évitée en infiltrant AB dans la porosité du BN et non en faisant un mélange intime entre AB et BN.

Une autre observation très importante à signaler est que le composite  $\text{BN}_{\text{BM}}@AB$  est stable dans les conditions ambiantes. La déshydrogénation commence à des températures >40°C (Figure 4.11). Ceci est différent du comportement des échantillons  $CA@AB$  ou  $CA'@AB$ , qui favorisent l'instabilité de AB à 20°C. Nous avons vu dans le chapitre précédent que cette instabilité était occasionnée par les interactions de surfaces  $\text{H}^{\delta+} \cdots \text{H}^{\delta-}$  entre le  $\text{H}^{\delta-}$  de AB et le

$\text{H}^{\delta+}$  des groupes hydroxyles de surface. En conséquence, la stabilité du nanocomposite  $\text{BN}_{\text{BM}}@AB$  à des températures  $<40^\circ\text{C}$  est clairement attribuée à l'absence de ce genre d'interaction de surface. L'amélioration des capacités de déshydrogénation de AB est donc exclusivement attribuée à l'effet de nanoconfinement dans les échantillons  $\text{BN}_{\text{BM}}$ .

Les résidus solides formés à la suite de la décomposition thermolytique de AB dans les échantillons  $\text{BN}_{\text{BM}}$  ont été analysés par RMN solide  $^{11}\text{B}$  et spectroscopie IR. Cependant, la caractérisation a été difficile car le produit résiduel et le nitrure de bore donnent des signaux aux mêmes déplacements chimiques [Gervais 2001]. A notre connaissance, il n'existe pas d'études identifiant les résidus solides après déshydrogénation de AB. Il est généralement admis que des composés similaires au polyborazylène - avec les formules  $(\text{BNH}_x)_n$  (avec  $x < 6$ ) - sont formés [Hamilton 2009, Wang 2012].

Ainsi, l'utilisation de matériau poreux à base de BN a été bénéfique sur la déshydrogénation de l'AB, ce qui nous a conduit à considérer d'autres matériaux poreux également à base de BN. En particulier, par la voie PrDCs couplant la voie PDCs et les procédés de réplique de structures poreuses, nous avons élaboré des monolithes BN mésoporeux qui ont été étudiées pour le nanoconfinement de AB.

#### 4. ELABORATION ET CARACTERISATION DES MONOLITHES BN MESOPOREUX ( $\text{BN}_{\text{CA}'}$ )

La voie PDCs consiste à utiliser des précurseurs moléculaires et polymères. Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que la borazine pouvait générer en une seule étape des nanoparticules BN en phase vapeur (procédé de *Spray*-Pyrolyse ou nébulisation-pyrolyse) qui, par traitement thermique à  $2000^\circ\text{C}$ , conduit à des nanocapsules BN. Dans cette seconde partie, la borazine a été d'abord polymérisée en un polymère précéramique, le polyborazylène selon un protocole publié par notre groupe [Bechelany 2007, Salles 2009, Li J 2010, Schlienger 2012]. Ce polyborazylène a été utilisé pour répliquer la structure poreuse d'un monolithe de charbon actif dénommé  $\text{CA}'$  que nous avons déjà utilisé dans le chapitre 3. Nous verrons donc les différentes étapes de synthèse qui conduisent au monolithe BN mésoporeux à partir de ce polymère ainsi que le nanoconfinement de l'AB dans ce monolithe.

#### 4.1. PROCÉDE D'ÉLABORATION DE $\text{BN}_{CA'}$

Dans cette partie, nous décrivons le protocole expérimental de synthèse du polymère, d'imprégnation du monolithe  $CA'$  (de surface spécifique  $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et de volume mésoporeux de  $0.57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) par le polymère et de formation des monolithes BN mésoporeux  $\text{BN}_{CA'}$ .

##### 4.1.1. SYNTHÈSE DU POLYBORAZYLENE (PB)

La synthèse du polyborazylène est réalisée en autoclave sous atmosphère d'argon (Figure 4.12). La borazine (synthèse décrite dans la 1<sup>ère</sup> partie de ce chapitre), a été prélevée à froid ( $-20^\circ\text{C}$ ) sous rampe mixte vide-argon puis placée sous contre-courant d'argon dans l'autoclave. La température est contrôlée au degré près. Le milieu réactionnel est alors chauffé progressivement jusqu'à  $65^\circ\text{C}$  induisant une augmentation de la pression interne de l'autoclave. Ceci est dû à la génération d'hydrogène occasionné par la condensation des molécules de borazine entre elles (réactions entre les liaisons N–H et B–H et fusion de cycles). Par exemple, après une semaine de polymérisation, une pression de 22 bars a été relevée. Lorsque la pression interne du réacteur ne varie plus, l'autoclave est alors placé sous une rampe mixte vide-argon pour le tirer sous vide dynamique pendant une demi-heure afin d'évacuer l'hydrogène. Il est ensuite introduit en boîte à gants pour récupérer le polyborazylène (noté PB) dans un flacon. Ce polymère est obtenu avec un rendement de 90 % et est stocké à l'abri de l'air et de l'humidité.

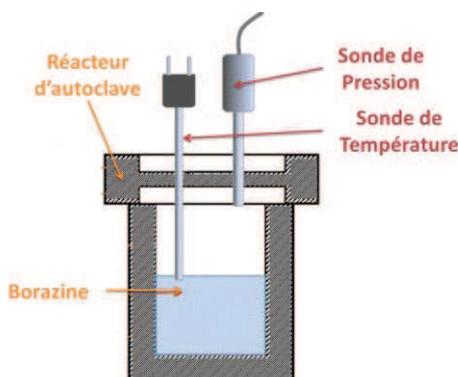


Figure 4.12. SCHEMA DE L'AUTOCLAVE DE LA SYNTHÈSE DU POLYBORAZYLENE A  $65^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.2. REPLICATION DU $CA'$

Préalablement à la mise en forme, le PB a été solubilisé dans du THF (25 g dans 100 g de solvant<sup>30</sup>). Une masse de 220 mg d'échantillon  $CA'$  (données texturales à la page 122 du chapitre précédent) est transférée dans un tube long type Schlenk à l'intérieure d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le tube est placé en suite sous une rampe mixte vide-argon dans un bain d'huile préchauffé jusqu'à 150°C pour effectuer un dégazage sous vide dynamique pendant 24 h. Une solution de PB (différentes masses considérées) dans 2 mL de THF est alors injectée, à l'aide d'une seringue, sur l'échantillon  $CA'$  maintenu sous vide. Pour cette étape, nous avons étudié l'effet de la concentration de PB sur la réplification du matériau poreux ( $CA'$ ). Plusieurs masses de PB ont été utilisées en gardant un même volume de THF. La solution A a contenu 110 mg de PB, ce qui conduit à un rapport massique PB: $CA'$  égal à  $\frac{1}{2}$ . La deuxième solution notée B a contenu 165 mg de PB, donc un rapport massique PB: $CA'$  égal à  $\frac{3}{4}$  et la dernière solution C a contenu 220 mg de PB (limite de solubilité du polymère dans le THF) donc un rapport massique de 1. Ces trois solutions ont été injectées sur 3 différents tubes longs type schlenk contenant au préalable 220 mg de  $CA'$ . Le tube est ensuite placé dans un bain à ultrason pendant 15 min. Cette étape permet d'optimiser l'imprégnation de la solution dans la porosité de l'échantillon  $CA'$ . Le matériau est alors laissé sous vide statique toute une nuit. Après cette étape, l'échantillon a subit un séchage sous vide dynamique suivi par un lavage rapide avec du THF pour solubiliser le PB à l'extérieur du monolithe. Enfin, l'échantillon a été séché pendant 48 h sous vide dynamique. Ainsi, l'échantillon  $CA'@PB$  est obtenu. Il subit ensuite une série de traitements thermiques sous flux d'azote et ammoniac. Le premier traitement est à 1200°C pendant 2 h sous azote pour convertir le PB en BN. A ce niveau de traitement, le BN obtenu est faiblement cristallisé [Hubacek 1996] (page 45 Figure 1.10). Le deuxième est réalisé à 1000°C pendant 5 h sous ammoniac pour éliminer le  $CA'$  suivant la réaction suivante (Eq. 4.2) [Duperrier 2006] :



---

<sup>30</sup> Concentration discutée dans la partie suivante.

Le troisième à  $1450^\circ\text{C}$  pendant 2 h sous azote permet de cristalliser et donc stabiliser le BN. Il faut préciser qu'un traitement ultime sous air est réalisé à  $550^\circ\text{C}$  pendant 6 h pour obtenir un échantillon blanc exempt de carbone résiduel. L'échantillon  $\text{BN}_{\text{CA}'}$  est récupéré et stocké en boîte à gants pour empêcher l'adsorption de l'humidité à l'intérieure de la porosité.

Le protocole de l'élaboration de matériau poreux à base de BN par réplique du  $\text{CA}'$  est résumé à la Figure 4.13.

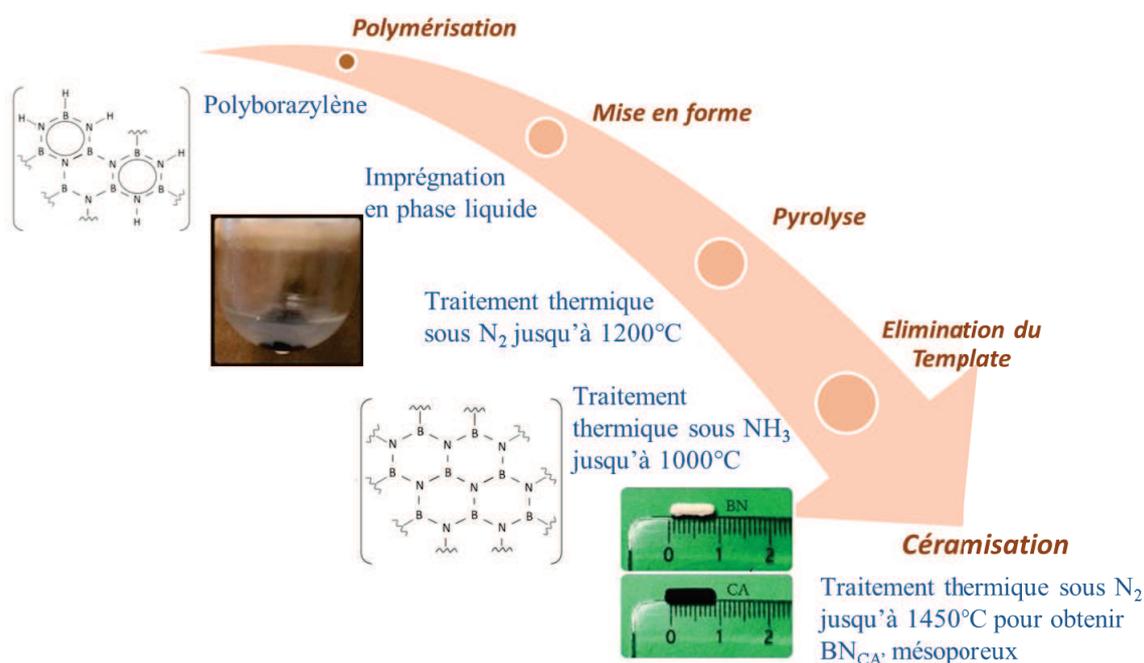


Figure 4.13. SCHEMA DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE REPLICATION DU  $\text{CA}'$  POUR OBTENIR DU  $\text{BN}_{\text{CA}'}$  MESOPOREUX.

Il faut préciser que la structure « monolithe » réalisée à partir de la solution A s'est effondrée après l'élimination du  $\text{CA}'$ . Au contraire, les deuxième et troisième produits  $\text{BN}_{\text{CA}'}$  obtenus à partir des solutions B et C ont conservés leur structure « monolithe » (Figure 4.13). Leurs caractéristiques texturales seront exploitées dans la partie suivante.

## 4.2. CARACTERISATIONS DE $\text{BN}_{\text{CA}}$

### 4.2.1. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES

L'analyse thermique du polyborazylène a été effectuée sur deux appareils Setaram de type 92 16.18 (jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ ) et Setsys 2400 (jusqu'à  $1450^\circ\text{C}$ ) sous flux d'azote. Une rampe de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  a été appliquée sur 30 mg de produit  $\text{BN}_{\text{CA}}$ . Un palier de 2 h est fixé à la température finale. Dans la Figure 4.14, nous avons rapporté la somme des deux courbes de perte de masse obtenues en fonction de la température.

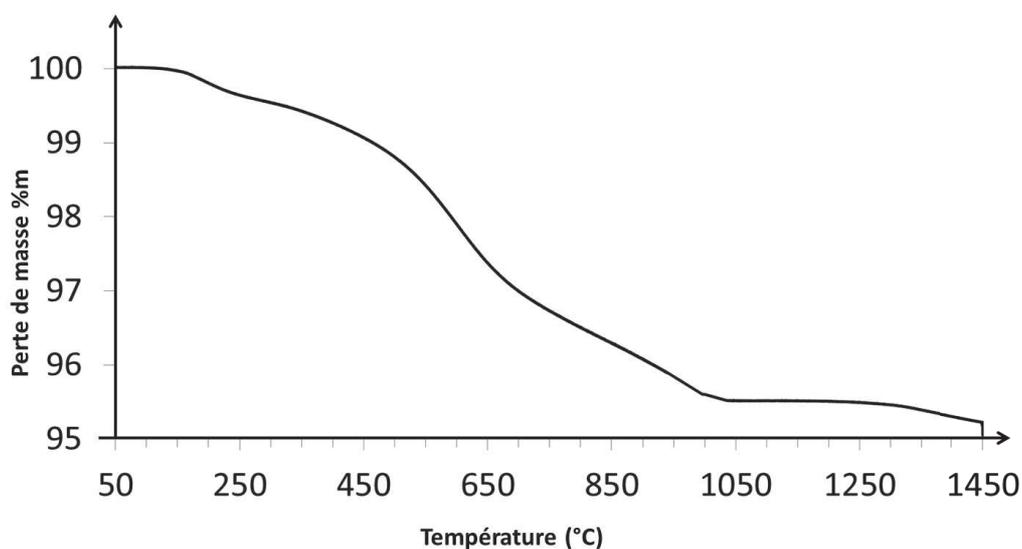


Figure 4.14. RESULTAT PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE A HAUTE TEMPERATURE ATG-HT DU POLYBORAZYLENE ( $5^\circ\text{C min}^{-1}$  JUSQU'A  $1450^\circ\text{C}$  ET ENSUITE ISOTHERME PENDANT 2 H).

Le PB que nous avons synthétisé subit une très faible perte de masse (5%) après sa décomposition en BN jusqu'à  $1450^\circ\text{C}$ . Cette valeur de perte de masse rend compte d'un rendement céramique de 95%, montrant l'intérêt d'utiliser le PB comme précurseur de BN. L'analyse par EDX sur le résidu après ATG-HT, montre la présence du bore et de l'azote avec des proportions de 45.5 et 55.5%at respectivement ce qui correspond à un produit stœchiométrique.

Ce très bon rendement céramique est non seulement dû au degré de réticulation important du PB mais aussi à la réactivité des liaisons N-H et B-H au cours de la pyrolyse pour consolider le matériau [Atkinson 1971] (page 53 Figure 1.14).

#### 4.2.2. CARACTERISATION TEXTURALE

La caractérisation texturale des 2 échantillons  $\text{BN}_{CA}$ , issus des solutions B et C a été effectuée par Manométrie d'adsorption d'azote avec l'appareil Sorptomatic 1990 Series. Dans la Figure 4.15, nous ne représentons que l'isotherme d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  de l'échantillon  $\text{BN}_{CA}$ , issu de la solution B qui a eu la plus grande valeur en surface spécifique. Ceci est dû à la concentration de PB qui était suffisante pour faire un recouvrement de la porosité et non pas la combler.

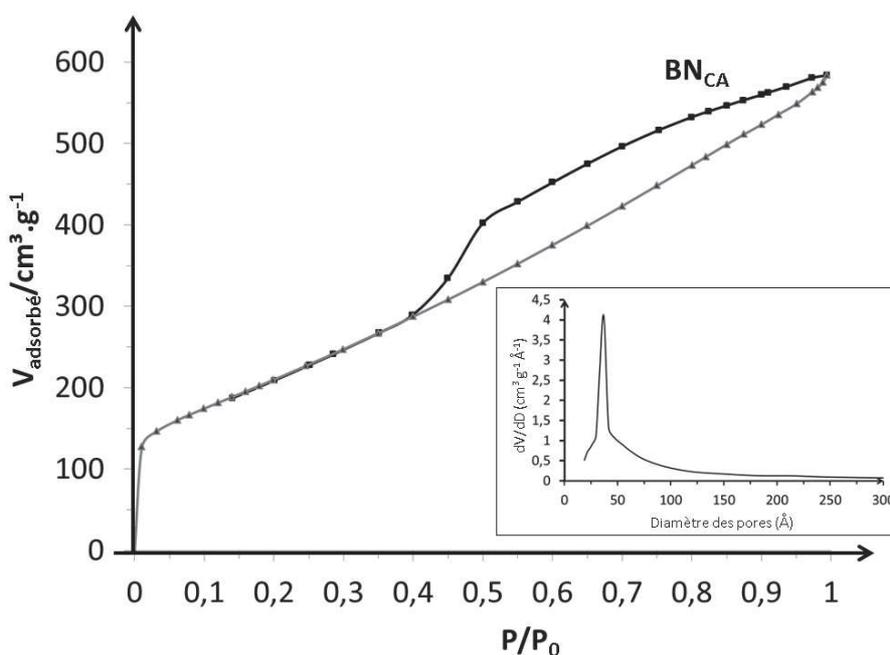


Figure 4.15. ISOTHERME ADSORPTION DESORPTION  $\text{N}_2$  DE  $\text{BN}_{CA}$ .

En se basant sur l'isotherme de la Figure 4.15, nous remarquons que l'échantillon  $\text{BN}_{CA}$  présente un profil similaire à son homologue carboné  $CA'$ ; qui est caractérisé par l'isotherme combinant type I et IV (Figure 3.13 page 121). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérèse de la désorption par rapport à l'adsorption. Celle-ci, bien marquée sur l'intervalle de pressions relatives  $P/P_0$  0,4 et 1, est identifiable à un type  $H_3$ . Selon la nomenclature de l'IUPAC, ceci indique que les répliques  $\text{BN}_{CA}$  sont constituées de mésopores interconnectés ce qui représente un intérêt certain pour le nanoconfinement

[Rouquerol 1994]. Pour rappel, l'échantillon  $CA'$  a une hystérèse de type H3 ce qui montre la réussite de la replication.

Nous avons obtenu pour l'échantillon  $BN_{CA'}$  une surface spécifique de  $763 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et un volume poreux de  $0.87 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Vers les pressions relatives  $<0.1$ , nous remarquons la présence d'un volume microporeux que nous avons calculé par la méthode t-Plot. Une valeur de  $0.26 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  a été trouvée. Par ailleurs, la taille moyenne des pores a été estimée à  $4.5 \text{ nm}$  alors qu'elle était de  $5.1 \text{ nm}$  pour l'échantillon  $CA'$ .

En complément de la manométrie d'adsorption d'azote, nous avons réalisé des mesures de densité par pycnométrie d'hélium sur l'appareil ACCUPYC 1330 micromeritics. Une valeur de  $2.08$  proche de la théorie pour BN ( $2.27$ ) a été obtenue.

#### 4.2.3. CARACTERISATION STRUCTURALE

Les observations MEB ont été réalisées à l'aide d'un appareil Hitachi S4800. La tension d'accélération varie de  $0.1 \text{ kV}$  à  $30 \text{ kV}$ . La Figure 4.16 présente les clichés MEB de l'échantillon  $CA'$  (a) et de sa réplique  $BN_{CA'}$  (b).

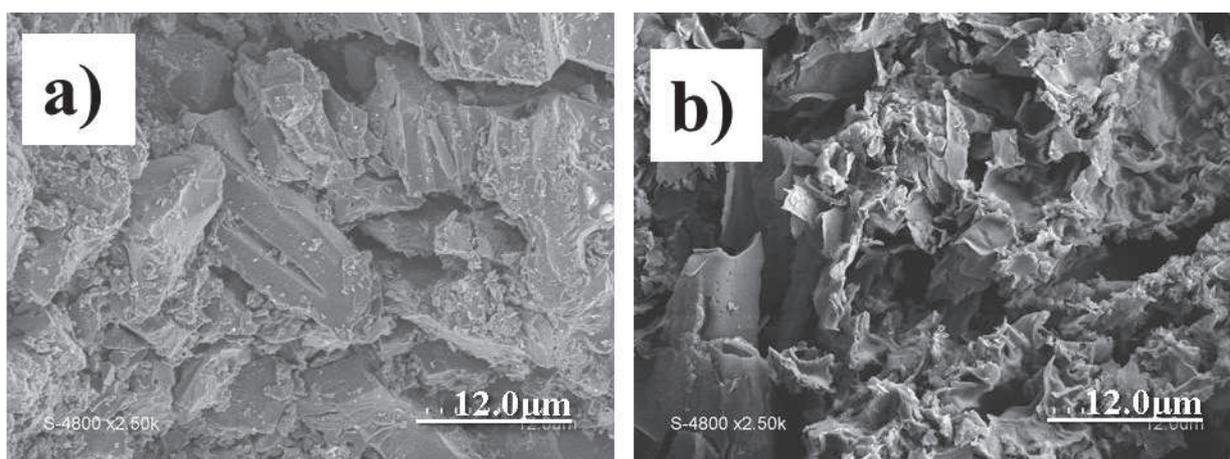


Figure 4.16. DIFFERENTES PHOTOS MEB : A)  $CA'$  ET D)  $BN_{CA'}$ .

Les photos mettent clairement en évidence des morphologies similaires entre les deux échantillons même si l'échantillon  $BN_{CA'}$  semble comporter plus de macroporosité. En particulier, nous avons remarqué une structure en feuillet/plaquette caractéristique des

matériaux à structure lamellaire. Par EDX, nous avons confirmé la présence du bore et de l'azote et d'une faible quantité d'oxygène, avec des proportions respectives suivantes 43.3, 54.5 et 2%at.

L'étude par microscopie électronique en Transmission (TEM) sur l'échantillon  $\text{BN}_{CA}$ , a été réalisée en utilisant l'appareil JEOL 2010F transmission electron microscope (Cs = 1 mm) fonctionnant à 200 kV. La Figure 4.17 nous montre les différents clichés MET.

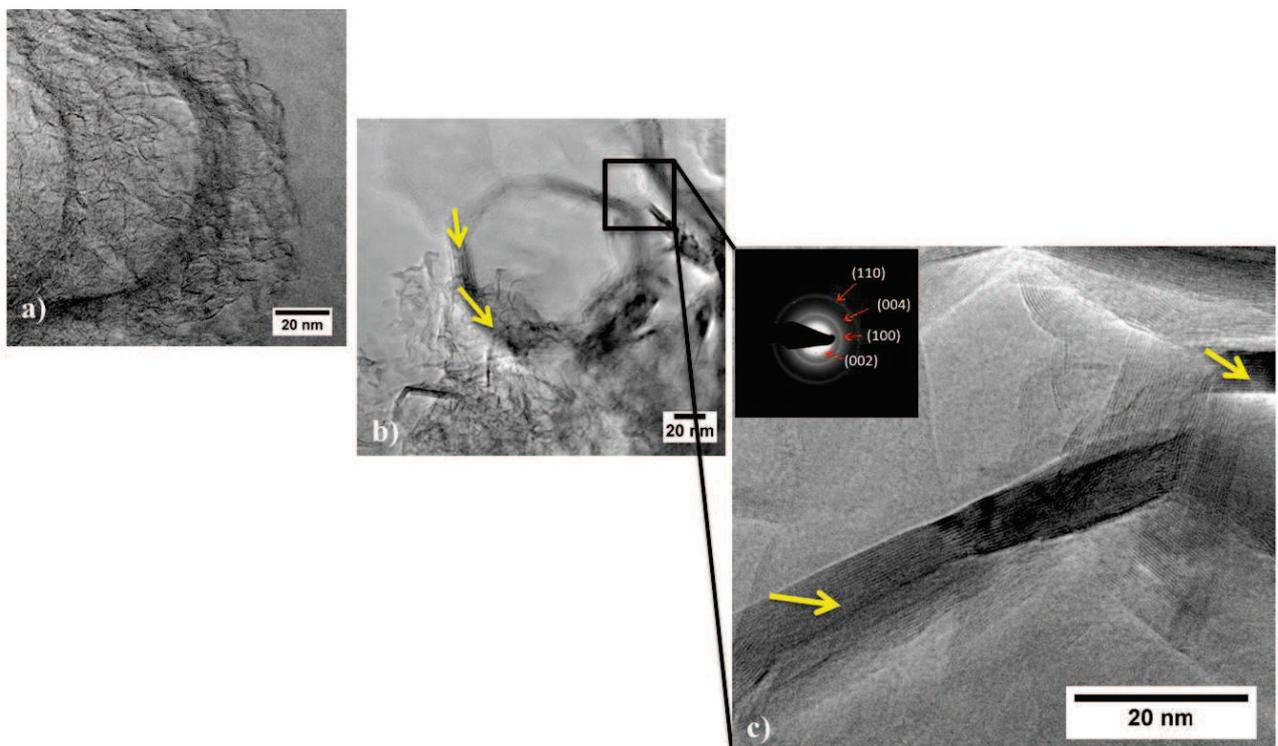


Figure 4.17. DIFFERENTES IMAGES MET-HR DE L'ECHANTILLON  $\text{BN}_{CA}$ . L'IMAGE c) CORRESPOND A UN AGRANDISSEMENT DE L'IMAGE b) ET MONTRE LE DIFFRACTOGRAMME ELECTRONIQUE DE L'ECHANTILLON.

Les images à faible agrandissement mettent en évidence une texture à porosité désordonnée typique de la porosité du charbon actif. La porosité est créée par l'« enchevêtrement » des feuillets d'hexagone. L'empilement de ces feuillets constitue des « murs » de BN très fins mais très bien cristallisés comme le montre l'image c). L'existence de ces feuillets est étonnante, puisqu'à la température d'élaboration du BN appliquée, une structure turbostratique est attendue. Cet état cristallin ainsi que ce type de porosité sont très intéressants et rappellent les structures cristallines et textures poreuses des répliques BN obtenue à partir d'aérogels de graphène [Rousseas 2013] obtenues à beaucoup plus hautes

températures (1600-1800°C). Des recherches sont actuellement en cours notamment sur le procédé d'élaboration pour comprendre ce phénomène de cristallisation prononcé.

Des tests de compression (Appareil hydraulic MTS) ont été réalisés sur l'échantillon au laboratoire MATEIS (MATERiaux : Ingénierie et Science) – UMR 5510 de l'INSA de Lyon. L'ensemble des tests a été réalisé sur la machine hydraulique de traction/torsion MTS. L'échantillon  $\text{BN}_{\text{CA}}$  s'effondre pour une charge de 14 N ce qui correspond à une contrainte à la rupture d'environ de 3.3 MPa pour un diamètre du monolithe de 2.32 mm.

Ainsi, nous avons pu synthétiser à travers la voie PDCs du nitrure de bore mésoporeux sous forme monolithe en répliquant un matériau commercial comme le charbon actif. Ce procédé débute avec la synthèse du polyborazylène (PB) obtenu par polymérisation de la borazine en autoclave à 65°C. L'infiltration de PB à l'intérieur de l'échantillon  $\text{CA}$  a été possible par imprégnation en solution de THF. La pyrolyse du composite à 1450°C à travers une succession d'étapes de pyrolyses (sous  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  et air) permet d'élaborer un matériau poreux avec une bonne tenue mécanique et une surface spécifique de  $763 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , un volume mésoporeux de  $0.87 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et un volume microporeux de  $0.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . La faible densité du monolithe (2.08) couplée à sa haute surface spécifique et son volume poreux, nous permet par conséquent, d'envisager le confinement de l'AB. Comme précédemment, nous proposons une étude sur le nanoconfinement de AB dans les monolithes mésoporeux ce qui nous permettra d'estimer, pour une même composition (BN), l'effet de la surface spécifique sur la déshydrogénation de l'AB.

## 5. NANOCONFINEMENT DE L'AB DANS $\text{BN}_{\text{CA}}$

### 5.1. PARTIE EXPERIMENTALE

Les produits chimiques utilisés durant les imprégnations de AB à l'intérieur du charbon actif sont listés ci-après : AB (Sigma Aldrich, pureté ~ 97%); Monolithe  $\text{BN}_{\text{CA}}$  (Réplique BN du  $\text{CA}$ ); du THF anhydre sur tamis moléculaire (Sigma Aldrich, pureté 99%). Tous les produits utilisés sont stockés sous atmosphère contrôlée d'argon. Les précurseurs solides sont manipulés et stockés dans une boîte à gants remplie d'argon (MBraun M200B,  $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ). Toutes les étapes de synthèse sont effectuées dans des tubes longs de type Schlenk sous rampe mixte vide-argon. Toute la verrerie est préalablement séchée une nuit à l'étuve (120°C) puis dégazée sous vide 30 min avant utilisation. Les solvants, stockés

sur tamis moléculaires, sont prélevés sous flux d'argon avec des seringues en verre préalablement conditionnées.

Une masse de 200 mg de l'échantillon  $\text{BN}_{\text{CA}}$  est pesée et ensuite transféré dans un tube long de type Schlenk en boîte à gants. Sous une rampe mixte vide-argon, le tube est plongé dans un bain d'huile à  $150^\circ\text{C}$ . Un dégazage sous vide pendant 24 h est effectué avant le refroidissement du tube à  $0^\circ\text{C}$ . Une solution de 200 mg d'AB dans 2 mL de THF est alors préparée. Cette solution, à l'aide d'une seringue, est injectée sur l'échantillon  $\text{BN}_{\text{CA}}$  placé sous vide. Le tube est ensuite placé dans un bain à ultrason à  $0^\circ\text{C}$  pendant 15 min. Cette étape permet d'optimiser l'imprégnation de la solution d'AB dans la porosité. Le matériau imprégné est alors laissé sous vide statique toute une nuit. Ensuite, l'échantillon est séché sous vide pour retirer le solvant et lavé rapidement avec du THF pour solubiliser AB à l'extérieur du monolithe. Enfin, l'échantillon à  $0^\circ\text{C}$  est séché pendant 48 h sous vide dynamique pour extraire toute trace solvant. Ainsi, l'échantillon  $\text{BN}_{\text{CA}}@AB$  est obtenu et stocké dans un flacon étanche sous atmosphère inerte dans le réfrigérateur entre 3 et  $4^\circ\text{C}$ . Nous avons répété les mêmes étapes de synthèse une seconde fois pour obtenir l'échantillon  $\text{BN}_{\text{CA}}@2AB$ .

## 5.2. CARACTERISATIONS

### 5.2.1. CARACTERISATIONS THERMOGRAVIMETRIQUES

Les ATG ont été effectuées sur un appareil TGA Q500 (TA instruments) sous flux dynamique d'azote ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) et l'ACD a été réalisée sur un appareil DSC1 (Metler Toledo). Une rampe de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  est appliquée jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ . Des creusets en aluminium de 100  $\mu\text{L}$  ont été préparés en boîte à gants remplie d'argon, puis sertis dans le but d'éviter tout contact avec l'atmosphère lors du transfert dans l'appareil. Avant l'analyse, le couvercle du creuset est percé avec une aiguille fine pour permettre le dégagement gazeux généré lors de la montée en température. Une masse entre 6 et 7 mg de produit a été analysée. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 4.18.

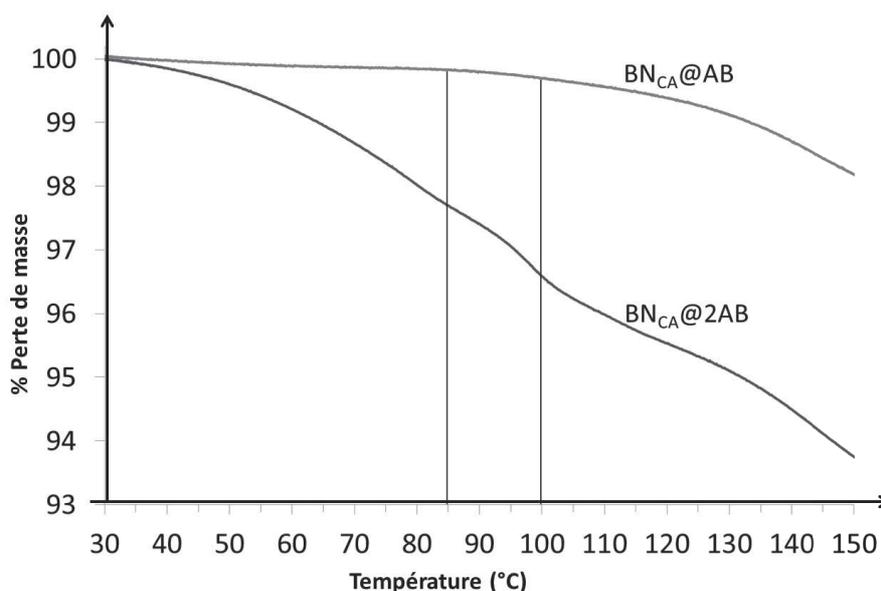


Figure 4.18. COURBE ATG DES DEUX ECHANTILLONS  $\text{BN}_{\text{CA}}@\text{AB}$  ET  $\text{BN}_{\text{CA}}@2\text{AB}$ .

La Figure 4.18 met clairement en avant l'intérêt d'une double imprégnation de AB dans l'échantillon  $\text{BN}_{\text{CA}}$ . Le composite  $\text{BN}_{\text{CA}}@\text{AB}$  est relativement stable jusqu'à 85°C, température à partir de laquelle il perd continuellement en masse jusqu'à 150°C. A cette température, la perte de masse mesurée est de 3%<sub>m</sub>. Pour l'échantillon  $\text{BN}_{\text{CA}}@2\text{AB}$ , la perte de masse débute à partir de 35°C avec un profil ATG similaire à celui de AB nanoconfiné dans les nanocapsules broyé  $\text{BN}_{\text{BM}}@\text{AB}$  mais différent de celui de AB nanoconfiné dans l'échantillon CA' instable à température ambiante (para 3.4 page 125). Néanmoins, une plus grande perte de masse est mesurée à 85°C. Par exemple, une perte de masse de 2.33%<sub>m</sub> est relevée ; et à 100°C, elle est de 3.44%<sub>m</sub>. La vitesse maximale de décomposition est mesurée à 95°C, alors qu'elle augmente jusqu'à 110°C pour l'AB brut. Afin d'identifier les espèces gazeuses émises du milieu réactionnel lors de la thermolyse, l'ATG a été réalisée sur l'appareil Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000 Perkin Elmer avec la sortie du four relié à un spectromètre de masse Omnistar Balzers instrument. Dans la Figure 4.19, nous présentons les courbes enregistrées par le spectromètre de masse et les courbes ATG et ACD de l'échantillon  $\text{BN}_{\text{CA}}@2\text{AB}$ .

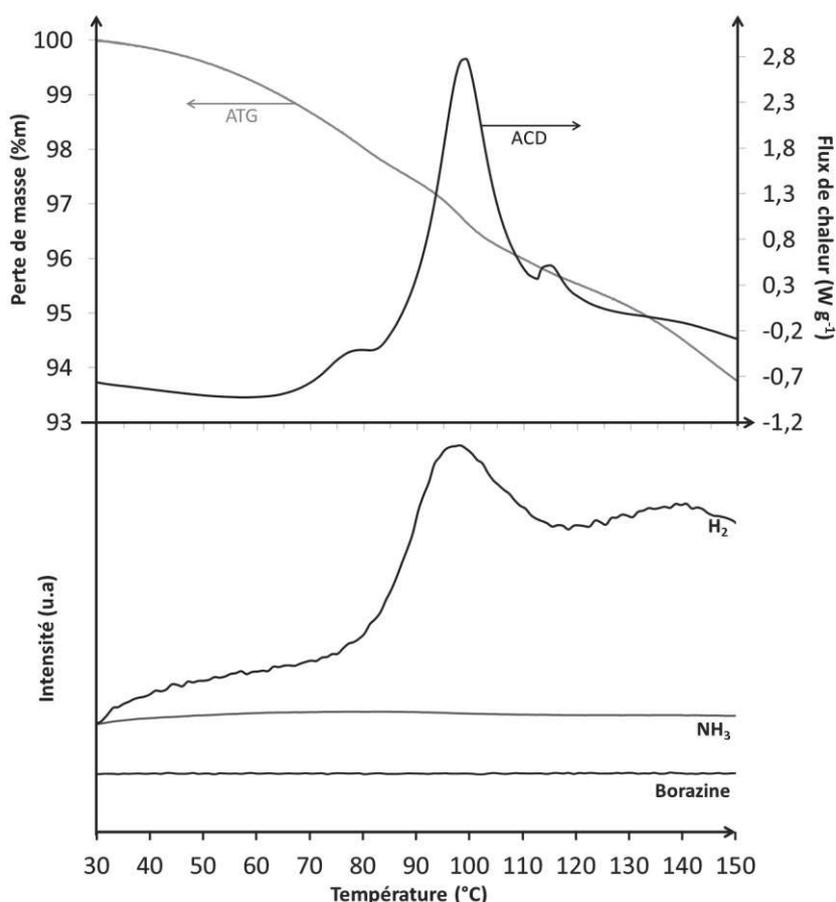


Figure 4.19. A) COURBE ATG ET ACD DE L'ÉCHANTILLON  $\text{BN}_{\text{CA}}@2\text{AB}$  COUPLE AU SPECTROMÈTRE DE MASSE.

Le pic exothermique identifié en ACD (Figure 4.19) vers  $98^\circ\text{C}$  confirme l'avantage du nanoconfinement dans les produits  $\text{BN}_{\text{CA}}$ . Cette valeur reste inférieure à la valeur généralement reportée pour AB brut (à partir de  $-24$  à  $-15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [Stephens 2007, Peng 2008, Hamilton 2009], ce qui indique un changement dans la thermodynamique de la décomposition thermique [Li 2009]. Elle est comparable à celle que nous avons reportée pour AB nanoconfiné dans du charbon actif en poudre  $\text{CA}@\text{AB}_{\text{THF}}$  ( $-1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  page 102 para. 2.5) et à celle dans du carbone mésoporeux CMK3 ( $-2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [Li 2009], dans du polyacrylate de méthyle ( $-4,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [Zhao 2009], ou dans des nanotubes de carbone (entre  $-8.1$  et  $-2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [Li SF 2010].

La perte de masse de  $2.33\%m$  à  $85^\circ\text{C}$  correspond à un dégagement de  $\text{H}_2$  pur sans aucun coproduits identifiés contrairement au cas des composites obtenu avec l'échantillon **CA** ( $\text{CA}@\text{AB}_{\text{THF}}$ ) où nous avons noté la formation d'ammoniac dû à l'affaiblissement des interactions B–N suites aux réactions avec les groupes carboxyles de surfaces [Li 2009] (page

111 Figure 3.6). Nous avons donc montré l'intérêt de nanoconfiner AB dans des répliques  $\text{BN}_{\text{CA}'}$ .

## 6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux méthodes pour obtenir des matériaux poreux à base de BN. Dans une 1<sup>ère</sup> méthode, nous nous sommes intéressés à la préparation de nanocapsules à parois mésoporeuses  $\text{BN}_{\text{BM}}$  par nébulisation-pyrolyse de la borazine, traitement à hautes températures des nanoparticules de BN dérivées et enfin broyage mécanique des intermédiaires  $\text{BN}_{\text{cap}}$  obtenues. Les capsules à parois mésoporeuses  $\text{BN}_{\text{BM}}$  possèdent une surface spécifique de  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , un volume mésoporeux de  $0.42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  et une distribution de taille de pores dans les parois de 3.5 nm et de 60 nm pour le coeur. Ces nanocapsules ont été utilisés comme matériau hôte pour infiltrer AB en vue d'améliorer ses propriétés de déshydrogénation. Le composite élaboré  $\text{BN}_{\text{BM}}@2\text{AB}$  libère de l'hydrogène pur à des températures aussi basses que  $40^\circ\text{C}$ . Dans l'intervalle de température  $40 - 85^\circ\text{C}$ , le  $\text{H}_2$  généré est pur et les seules traces de sous-produit gazeux (comme  $\text{NH}_3$ ) sont détectés à des températures  $>85^\circ\text{C}$ .

Dans une seconde méthode, nous avons procédé à la réplification d'un charbon actif sous forme de monolithe ( $\text{CA}'$ ). Le procédé consiste à infiltrer ce matériau poreux par le polyborazylène (PB), à pyrolyser le composite obtenu et à éliminer ensuite par traitement thermique sous flux d'ammoniac l'échantillon  $\text{CA}'$ . La réplique obtenue  $\text{BN}_{\text{CA}'}$  a alors subi une double imprégnation avec AB conduisant au composite  $\text{BN}_{\text{CA}'}@2\text{AB}$ . Ce composite est capable de générer de l'hydrogène pur à partir de  $35^\circ\text{C}$  par thermolyse, pour un total mesuré à  $85^\circ\text{C}$  de 2.33% sur la base du composite.

Ces résultats très intéressants nous permettent d'imaginer l'élaboration d'autres matériaux à base de BN avec une surface spécifique plus grande, ou même de se servir du BN mésoporeux comme support de catalyseur en vue d'optimiser la déshydrogénation de AB. C'est ce qui sera discuté notamment dans les perspectives.



**-V- CONCLUSION ET PERSPECTIVES  
GENERALES**



## 1. CONCLUSION

Au cours des différents chapitres qui composent ce manuscrit, nous avons synthétisé l'**ammonia borane** (AB) ainsi que l'**hydrazine borane** (HB) avec une grande pureté ( $\geq 99\%$ ). Les deux boranes ont été analysés par différentes techniques de caractérisations structurales, thermogravimétriques et calorimétriques. Ainsi, nous avons pu établir une base de données sur les deux boranes, et mesurer leur capacité gravimétrique de stockage en hydrogène ( $H_2$ ) en termes de quantité de  $H_2$  libéré et température de déshydrogénation. Nous avons remarqué que la décomposition thermolytique de HB souffre de deux inconvénients importants, qui sont rédhibitoires à son utilisation pour le stockage chimique de l'hydrogène et nous ont conduit à l'écarter de cette étude. D'une part, il génère des quantités importantes d'hydrazine pure après  $100^\circ C$ , ce qui présente un risque majeur pour un éventuel utilisateur. D'autre part, le résidu solide se formant à  $400^\circ C$  est instable, explosant au moindre choc.

Nous nous sommes alors focalisés sur la **décomposition thermolytique de AB** malgré une température de déshydrogénation élevée (autour de  $110^\circ C$ ) et la présence de co-produits gazeux avec l'hydrogène libéré. Il contient des quantités significatives de borazine, d'ammoniac et de diborane et conduit après décomposition thermolytique à  $200^\circ C$  à la formation de résidus solides de nature complexe. Il est donc important de déstabiliser AB pour conduire à la formation d'hydrogène pur et d'un résidu solide de nature beaucoup plus simple, idéalement du polyborazylène. Une des solutions de déstabilisation est le **nanoconfinement dans des matériaux poreux** que nous avons pu mettre en évidence lors de l'imprégnation de l'AB dans du **charbon actif** sous forme de poudre.

Nous avons démontré que cette technique était un moyen efficace pour déstabiliser le réseau intermoléculaire du borane et déshydrogéner à température plus basse. Par ailleurs, cette stratégie limite voire empêche la formation et l'évolution de la borazine indésirable. Le charbon actif a été, par ailleurs, intéressant sur un autre aspect que le nanoconfinement. Les groupes carboxyles en surface participent à la déshydrogénation de AB par des réactions acide-base entre  $H^{\delta+}$  de  $COO-H$  et  $H^{\delta-}$  de  $BH_3$  ce qui augmente le pouvoir de déshydrogénation de AB à basse température. Cependant, l'échantillon est instable dans des

conditions ambiantes. Dans la littérature, l'**acidité de surface** a été prise en considération et doit être, en partie ou totalement neutralisé [Gutowska 2005]. En termes de performances de stockage de H<sub>2</sub>, un compromis doit être trouvé, ce qui signifie que le composite doit contenir suffisamment de l'AB pour atteindre les objectifs souhaités. Ceci a été envisagé lors de l'utilisation d'un second charbon actif avec une plus grande surface spécifique. Nous avons vu que l'infiltration de AB dans un charbon actif de type monolithe était également une voie intéressante. La décomposition de l'AB, commence également dès la température ambiante. Cependant, nous avons vu que l'échantillon à température ambiante ne peut pas être stocké pour des raisons de décomposition qui commence même avant 30°C. Ceci est un inconvénient pour son utilisation et son stockage qui nécessite des températures froides.

Pour pallier cet inconvénient, il fallait considérer un autre type de matériau poreux. Nous avons choisi d'utiliser le **nitride de bore (BN)**. Nous avons vu qu'il présente une masse volumique très faible (2.27 g cm<sup>-3</sup>), une bonne adsorption de H<sub>2</sub> [Ma 2002, Wang 2002, Lim 2007], et que sa texture peut être façonnée par une **approche moléculaire**. Cette approche moléculaire devrait en outre nous affranchir de l'absence de groupements –OH en surface ce qui garantit une stabilité dans les conditions standards de température et de pression et donc ne considérer que l'effet du nanoconfinement sur la déstabilisation de l'AB. Cette déstabilisation doit en outre conduire à la formation d'hydrogène pur et d'un résidu solide de nature beaucoup plus simple, idéalement du polyborazylène. Ceci permet de régénérer AB par la méthode de Sutton *et coll.* [2011] et de fermer le cycle de l'hydrogène.

Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à l'élaboration et l'utilisation de **nanocapsules BN** constituée de parois mésoporeuses. Ces capsules ont été utilisées comme matériau hôte pour infiltrer AB en vue d'améliorer ses propriétés de déshydrogénation. Par décomposition thermolytique, le nanocomposite formé libère H<sub>2</sub> à des températures aussi basses que 40°C dans nos conditions expérimentales. Dans l'intervalle de température entre 40 et 85°C, H<sub>2</sub> est pur et les seules traces de sous-produit gazeux (comme NH<sub>3</sub>) sont détectés à des températures >85°C. Cette amélioration est exclusivement attribuée à l'effet de nanoconfinement. L'utilisation de poreux BN a donc été bénéfique sur la déshydrogénation de l'AB, ce qui nous conduit à considérer d'autres matériaux poreux à base de BN pour optimiser la déshydrogénation de l'AB.

Dans ce contexte, nous avons mis en œuvre la **méthode de répliation** de charbon actif monolithique en la couplant à la **voie PDCs (*Polymer-Derived Ceramics*)** pour élaborer des **monolithes BN mésoporeux**. Ces matériaux présentent une grande surface spécifique et ont été utilisés comme matériau hôte pour infiltrer AB avec une double imprégnation de AB en vue d'améliorer ses propriétés de déshydrogénation. Le nanocomposite formé libère de l'hydrogène pur à partir de 35°C.

Ces résultats très intéressants nous permettent d'envisager plusieurs actions à la fois sur le nitrure de bore et sur le nanoconfinement.

## 2. PERSPECTIVES GENERALES

### 2.1. MATERIAUX POREUX A BASE DE BN POUR LE STOCKAGE D'H<sub>2</sub>

#### 2.1.1. LE NITRURE DE BORE MICROPOREUX

Il est intéressant de considérer d'autres poreux BN avec des porosités hiérarchisés, de plus grandes surfaces spécifiques ou encore une microporosité prononcée et ceci pour différentes applications.

Il est connu que les mésopores ( $2 < \varnothing < 50$  nm) permettent le transport des ions ou des molécules alors que les micropores ( $\varnothing < 2$  nm) et les ultramicropores ( $\varnothing < 0,7$  nm) jouent un rôle essentiel dans le stockage des molécules. C'est ce que nous avons initié à travers la répliation de matériaux de type MOF (Metal-Organic Framework).

Les MOFs cristallisés ont la particularité de présenter des structures atomiques tridimensionnelles construites à partir de motifs inorganiques reliés entre eux par des ligands organiques (de type acide polycarboxylique) formant des cavités avec différentes géométries (cages, tunnels, etc...) avec des tailles pouvant aller jusqu'à 30-40 Å et caractérisées par des surfaces spécifiques élevées (500-4000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Ils pourraient donc permettre de répliquer des structures microporeuses comme cela a déjà été imaginé pour le carbone [Liu 2008, Jiang 2011].

Nous avons donc récemment initié une action sur la répliation de MOFs de type MIL-101 (Figure 5.1) en collaboration avec le National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) (*Prof. Qiang Xu, Ikeda, Osaka Japon*).

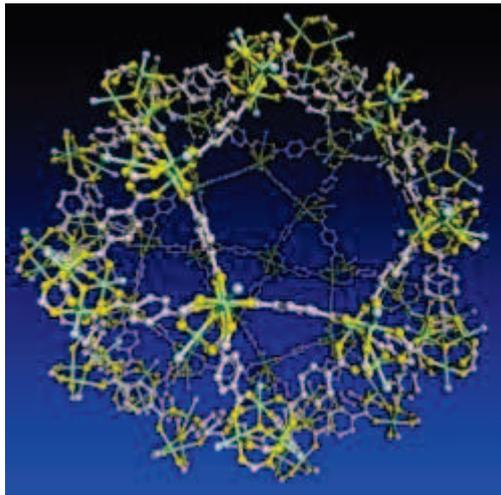


Figure 5.1 LA STRUCTURE DU MIL101.

Ici il faut considérer l'important volume microporeux du MIL-101 [Hong 2009] qui est difficilement accessible pour un polymère précéramique. Dans ce contexte, notre stratégie a été d'infiltrer le MIL-101 avec la borazine (Figure 5.2) et de réaliser sa polymérisation à basse température de façon *in-situ* (dans la structure poreuse du MOF) dans un moule étanche (Figure 5.3, pour éviter l'évaporation de la borazine lors du traitement thermique).

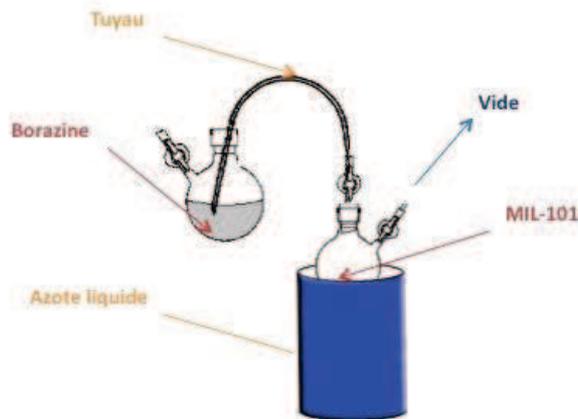


Figure 5.2 SCHEMA DU MONTAGE D'IMPREGNATION DE LA BORAZINE SUR MIL101.



Figure 5.3 SCHEMA DU MOULE CASTING POUR POLYMERISER LA BORAZINE EN POLYBORAZYLENE.

Suite à ce traitement, un nanocomposite MIL101@PB est généré. Il peut donc être transféré dans un four pour subir un traitement thermique assurant sa conversion en BN tout en décomposant le MOF. L'échantillon obtenu est alors traité chimiquement et thermiquement pour éliminer le métal formé suite à la décomposition du MOF. L'échantillon obtenu sous forme d'une poudre blanche est noté  $\text{BN}_{\text{MIL101}}$  (Figure. 5.4)<sup>31</sup>. L'objectif est de développer la microporosité du BN pour optimiser la déshydrogénation de AB après nanoconfinement. Des observations MEB sur l'appareil Hitachi S4800 ont été réalisées sur les différents matériaux obtenus pour évaluer l'avancement du protocole expérimental (Figure 5.4).

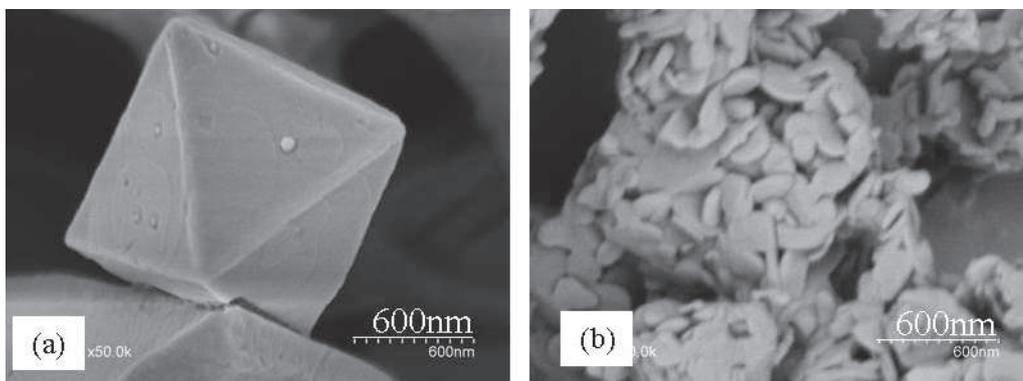


Figure 5.4 IMAGE MEB DE a) ECHANTILLON *MIL101* BRUT, b)  $\text{BN}_{\text{MIL101}}$  APRES ATTAQUE CHIMIQUE ET THERMIQUE.

### 2.1.2. LE NITRURE DE BORE A POROSITE HIERARCHISEE

Dans une seconde action concernant cette thématique, l'objectif est de préparer des structures poreuses BN à porosité hiérarchisée couplant le nanoconfinement et la catalyse hétérogène. La stratégie (Figure 5.5) suit exactement le protocole expérimental développé pour la préparation de monolithes BN mésoporeux.

<sup>31</sup> A ce stade de l'étude, le protocole expérimental est étudié de façon approfondie à travers une thèse de doctorat financée dans le cadre du projet Marie-Curie ITN-FP7 FuNEA (N° 264873, Thèse Chrystelle Salameh).

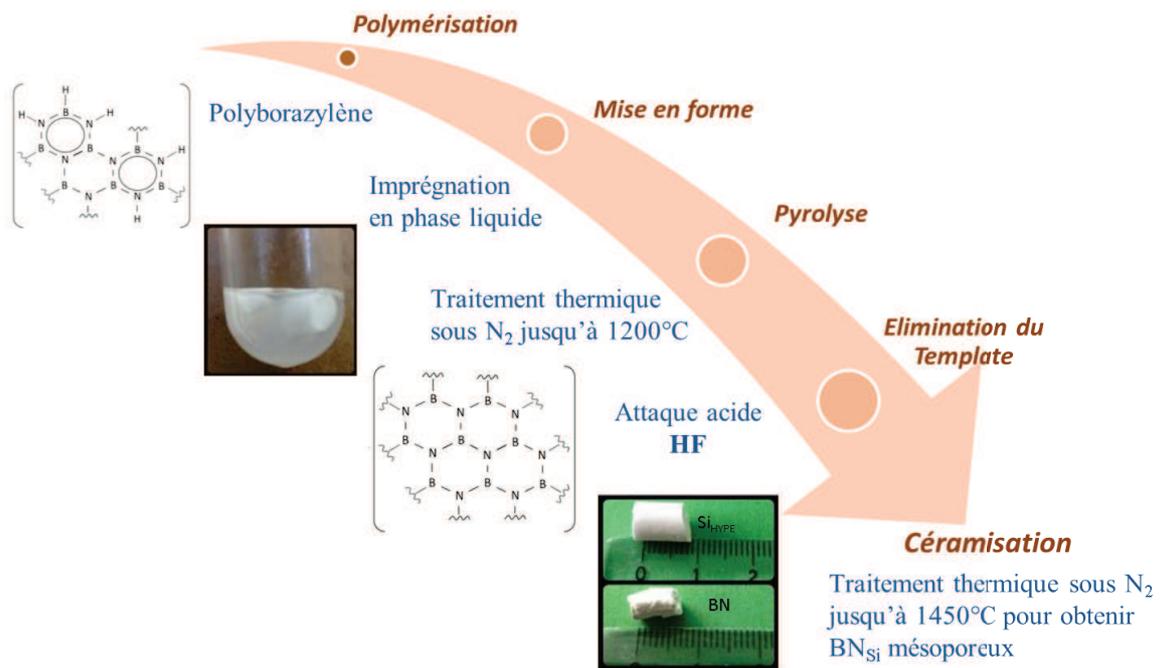


Figure 5.5 SCHEMA DU PROTOCOLE EXPERIMENTALE DE REPLICATION DE LA MOUSSE DE SILICE POUR OBTENIR DU  $\text{BN}_{\text{Si}}$  MESOPOREUX.

Ici nous utilisons comme « moule » sacrificiel des mousses silice dite HIPE (High-Internal-Phase Emulsion, Figure 5.6a) en collaboration avec le CRPP de l'université de Bordeaux (*Prof. R. Backov*). Ces matériaux possèdent une surface spécifique de  $820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et un volume mésoporeux =  $0.42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  pour obtenir de nouveaux matériaux poreux à base de BN (Figure 5.6b).

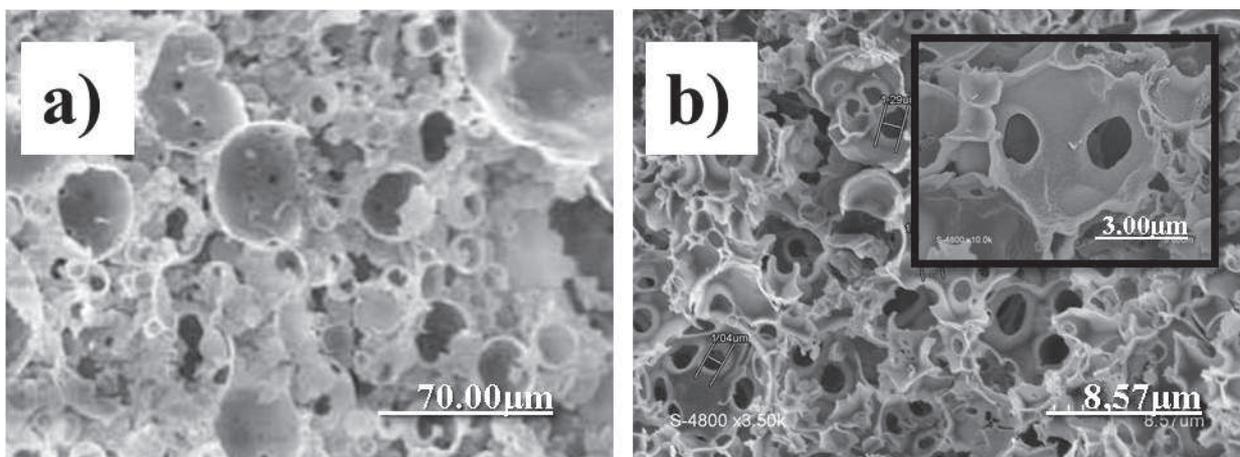


Figure 5.6 DIFFERENTES IMAGES MEB : A)  $\text{Si}_{\text{HIPE}}$  [CARN 2004], B)  $\text{BN}_{\text{Si}}$ ,

Les propriétés chimiques des matériaux mettent en jeu principalement la réactivité de surface et les échanges aux interfaces. Les réactions chimiques sont donc d'autant plus importantes que les matériaux sont plus finement structurés. En catalyse on cherche donc à offrir dans un volume donné la plus grande aire d'interface possible avec le milieu extérieur. On cherche donc à obtenir des catalyseurs à grande porosité, qui doivent aussi permettre des chemins de circulation pour les réactifs et les produits de la réaction.

La présence de microporosité dans ces matériaux devrait accroître les capacités de déshydrogénation de l'AB après nanoconfinement alors que la présence de mésopores et de macropores rend le matériau intéressant pour faire croître des nanoparticules métalliques qui accélèrent la déshydrogénation de AB. Ceci nous permettrait de combiner deux moyens pour optimiser les capacités de déshydrogénation de l'AB après nanoconfinement.<sup>32</sup> Il est également appliqué sur les monolithes BN mésoporeux discutés dans le chapitre IV.

## 2.2. REGENERATION DE L'AB

Dans la partie bibliographique, nous avons vu que la viabilité d'un système de stockage est dépendante du recyclage efficace des résidus issus de la déshydrogénation du vecteur d'hydrogène. Bien que la composition du résidu solide récupéré après déshydrogénation de AB soit complexe (mélange de polyaminoborane, polyiminoborane, et polyborazylène) [Mayer 1972, Hu 1978, Sit 1987, Stephens 2007b, Staubitz 2010, Hamilton 2009], la régénération de AB a été étudiée en utilisant un seul de ces polymères, le polyborazylène. Une voie de synthèse viable pour convertir ce produit résiduel a été proposée récemment par Sutton *et coll* [2011]. Ces auteurs ont montré qu'en traitant le polyborazylène avec l'hydrazine  $N_2H_4$  utilisé comme agent réducteur dans de l'ammoniac liquide à  $-77^\circ C$ , puis  $40^\circ C$  pendant 24 h et enfin à  $-77^\circ C$ , il est possible de régénérer AB avec un rendement de 92%. Cette réaction a été appliquée sur le résidu des échantillons **BN<sub>BM</sub>@AB** décrits dans la première partie du chapitre 4 pour régénérer AB et offrir donc une solution pour la production en continu de  $H_2$  à l'intérieur de la porosité de BN. EN suivant un protocole expérimental

---

<sup>32</sup> A ce stade de l'étude, l'imprégnation par des sels métalliques suivie du nanoconfinement de AB sont étudiés de façon approfondie à travers une thèse de doctorat financée dans le cadre du projet Marie-Curie ITN-FP7 FuNEA (N° 264873, Thèse Chrystelle Salameh).

similaire, nous avons obtenu le produit noté **R-BN<sub>BM</sub>@AB**. A travers une analyse thermique ATG, la Figure 5.7 montre un profil de perte de masse similaire à celui du composite de départ. Ceci montre le succès de l'étape de régénération de l'AB en utilisant N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sous un flux de NH<sub>3</sub> à 40°C. Cependant, la perte de masse du composite régénéré **R-BN<sub>BM</sub>@AB** à 150°C est supérieure à celle du produit avant régénération **BN<sub>BM</sub>@AB**. Cette observation est probablement dû à AB formé à l'extérieure des capsules de BN. Ce procédé est actuellement optimisé.

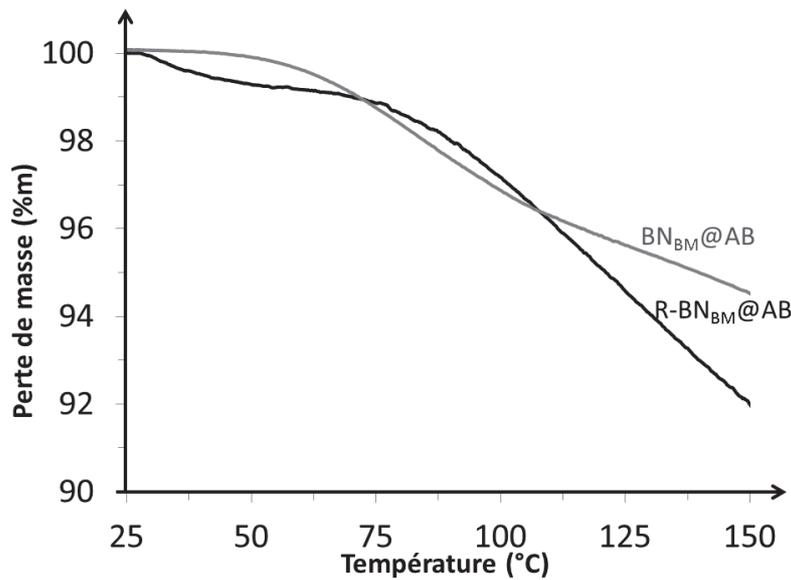


Figure 5.7 RESULTAT PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DE **R-BN<sub>BM</sub>@AB** ET **BN<sub>BM</sub>@AB** A 5°C MIN<sup>-1</sup> JUSQU' A 150°C.





## **REFERENCES**



**A**

- (AIE) Agence Internationale d'Energy, Key World Energy Statistics, **2011**, disponible sur le site: [http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key\\_world\\_energy\\_stats-1.pdf](http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key_world_energy_stats-1.pdf), consulté en novembre 2013.
- (AIE) Agence Internationale d'Energy, CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion, **2013**, disponible sur le site: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsFromFuelCombustionHighlights2013.pdf>, consulté en décembre 2013.
- **Aguey-Zinsou** KF and Ares-Fernandez JR, Hydrogen in magnesium: new perspectives toward functional stores, *Energy Environmental Science*, **2010**, 3, 526-543.
- **Ainger** FW and Herbert JM, The preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non-porous solids, *Special Ceramics*, **1960**, 168-182.
- **Ahluwalia** RK, Peng JK and Hua TQ, Hydrogen release from ammonia borane dissolved in an ionic liquid, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 15689-15697.
- **Alauzun** JG, Ungureanu S, Brun N, Bernard S, Miele P, Backov R and Sanchez C, Novel monolith-type boron nitride hierarchical foams obtained through integrative chemistry, *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21, 14025-14030.
- **Alkoy** S, Toy C, Gönül T and Tekin A, Crystallization behavior and characterization of turbostratic boron nitride, *Journal of the European Ceramic Society*, **1997**, 17, 1415-1422.
- **Amaseder** F and Krainz G, Liquid hydrogen storage systems developed and manufactured for the first time for customer cars, *Society of Automotive Engineers*, **2006**, SP-2009, 23-33.
- **Amkreutz** M and Frauenheim T, Understanding Precursor-Derived amorphous Si–C–N ceramics on the atomic scale, *Physical Review B*, **2002**, 65, 134113-134119.
- **Andrews** GC, Chemoselectivity in the reduction of aldehydes and ketones with amine boranes, *Tetrahedron Letters*, **1980**, 21, 697-700.
- **ASPO** Association for the Study of Peak of oil and gas, Production mondiale de pétrole par grande region, Newsletter by ASPO, **2008**.

- **Atkinson** LB and Currell BR, Boron-nitrogen polymers, *Inorganic Macromolecules Reviews*, **1971**, 1, 203-233.
- **Au** M, Spencer W, Jurgensen A and Zeigler C, Hydrogen storage properties of modified lithium borohydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, **2008**, 462, 303-309.
- **Au** M and Walters RT, Reversibility aspect of lithium borohydrides, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 10311-10316.

## B

- **Babonneau** F, Soraru GD, Thorne KJ, Mackenzie JD, Chemical characterization of silicon-aluminum-carbon-oxygen ceramic precursor and its pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, **1991**, 74, 1725-1728.
- **Baitalow** F, Baumann J, Wolf G, Jaenicke-Röbler K and Leitner G, Thermal decomposition of B-N-H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods, *Thermochimica Acta*, **2002**, 391, 159-168.
- **Bahloul** D, Pereira M, Goursat P, Choong Kwet Yive NS and Corriu RJP, Preparation of silicon carbonitrides from an organosilicon polymer. I. Thermal decomposition of the cross-linked polysilazane, *Journal of the American Ceramic Society*, **1993**, 76, 1156-1162.
- **Baumann** J and Baitalow F, Thermal decomposition of polymeric aminoborane ( $H_2BNH_2$ )<sub>x</sub> under hydrogen release, *Thermochimica Acta*, **2005**, 430, 9-14.
- **Bechelany** M, Bernard S, Brioude A, Stadelmann P, Charcosset C, Fiaty K, Cornu D and Miele P, Synthesis of Boron Nitride Nanotubes by a Template-Assisted Polymer Thermolysis Process, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 111, 13378-13384.
- **Benzouaa** R, Demirci UB, Chiriac R, Toche F and Miele P, Effects of chloride additives in thermally activated hydrogen release from solid-state ammonia borane, *Thermochimica Acta*, **2010**, 509, 81-86.
- **Bernard** S, Fiaty K, Cornu D, Miele P and Laurent P, Kinetic Modeling of the Polymer-Derived Ceramics Route: Investigation of the Thermal Decomposition Kinetics of Poly[B-(methylamino)borazine] Precursors into Boron Nitride, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 9048-9060.

- 
- **Bluhm** ME, Bradley MG, Butterick R III, Kusari U and Sneddon LG, Amineborane-based chemical hydrogen storage: enhanced ammonia borane dehydrogenation in ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 7748-7749.
  - **Borgschulte** A, Callini E, Probst B, Jain A, Kato S, Friedrichs O, Remhof A, Biemann M, Ramirez-Cuesta AJ and Züttel A, Impurity gas analysis of the decomposition of complex hydrides, *Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 17220-17226.
  - **Boullion** E, Pailler R, Naslain R, Bacque E, Pillot JP, Birot M, Dunogue J and Huang PV, New Poly(Carbosilane) Models. 5. Pyrolysis of a Series of Functional Poly(Carbosilanes), *Chemistry of Materials*, **1991**, 3, 356–367.
  - **Boury** B, Carpenter L and Corriu RJP, Ein neuer Weg zu SiC-keramik-vorstufen durch katalytische synthese von präkeramischem polymer, *Angewandte Chemie*, **1990**, 102, 818-820.
  - **Boury** B, Corriu RJP and Douglas WE, Poly(Carbosilane) precursors of silicon carbide: The effect of cross-linking on ceramic residue, *Chemistry of Materials*, **1991**, 3, 487–489.
  - **Bovey** FA, Mirau PA, Gutowsky HS, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press Inc., **1988**.
  - **Bowden** M, Kemmitt T, Shaw W, Hess N, Linehan J, Gutowski M, Schmida B and Autrey T, Mechanistic studies of hydrogen release from solid amine borane materials, *Materials Research Society Symposium Proceeding*, **2006**, 927, 0927.
  - **Bowden** ME, Gainsford GJ and Robinson WT, Room-temperature structure of ammonia borane, *Australian Journal of Chemistry*, **2007**, 60, 149-153.
  - **Brockman** A, Zheng Y and Gore J, A study of catalytic hydrolysis of concentrated ammonia borane solutions, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 7350-7356.
  - **Brown** HC and Murray LT, Molecular addition compounds. 9. Effect of structure on the reactivities of representative borane-amine complexes in typical reactions such as hydrolysis, hydroboration, and reduction, *Inorganic Chemistry*, **1984**, 23, 2746-2753.
  - **Brun** N, Prabaharan SRS, Morcrette M, Sanchez C, Pécastaings G, Derré A, Soum A, Deleuze H, Birot M, and Backov R, Hard macrocellular silica Si(HIPE) foams

- templating micro/macroporous carbonaceous monoliths: applications as Lithium ion battery negative electrodes and electrochemical capacitors, *Advanced Functional Materials*, **2009**, 19, 3136-3145.
- **Brun** N, Janot R, Sanchez C, Deleuze H, Gervais C, Morcrette M and Backov R, Preparation of  $\text{LiBH}_4$ @carbon micro–macrocellular foams: tuning hydrogen release through varying microporosity, *Energy and Environmental Science*, **2010**, 3, 824-830.
  - **Brun** N, Prabakaran SRS, Surcin C, Morcrette M, Deleuze H, Birot M, Babot O, Achard MF, and Backov R, Design of Hierarchical Porous Carbonaceous Foams from a Dual-Template Approach and Their Use as Electrochemical Capacitor and Li Ion Battery Negative Electrodes, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116, 1408-1421.
  - **Buehl** M, Steinke T, Schleyer PVR and Boese R, Solvation effects on geometry and chemical shifts. An ab initio/IGLO reconciliation of apparent experimental inconsistencies on  $\text{H}_3\text{BNH}_3$ . *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1991**, 30, 1160-1161.
  - **Burg** AB, Hydrides of boron. VII. Evidence for the transitory existence of borine,  $\text{BH}_3$ ; borine carbonyl and borine trimethylamine, *Journal of the American Chemical Society*, **1937**, 59, 78-87.
  - **Burg** AB, Proton-deuteron exchange between ammonia and ammoniated diborane, *Journal of the American Chemical Society*, **1947**, 69, 747-750.
  - **Burg** AB and Schlesinger HI, Metallo Borohydrides. II. Beryllium Borohydride, *Journal of the American Chemical Society*, **1940**, 62, 3425-3429.

## C

- **Carn** F, Colin A, Achard MF, Deleuze H, Sellier E, Birot M and Backov R, Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates, *Journal of Materials Chemistry*, **2004**, 14, 1370-1376.
- **Černý** R, Severa G, Ravnsbæk DB, Filinchuk Y, Danna V, Hagemann H, Haase D, Jensen CM and Jensen TR,  $\text{NaSc}(\text{BH}_4)_4$ : a novel scandium-based borohydride, *Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114, 1357-1364.

- 
- **Chaise A**, De Rango P, Marty P and Fruchart D, Miraglia S, Olives R and Garrier S, Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded graphite, *International Journal of hydrogen Energy*, **2009**, 34, 8589-8596.
  - **Chaise A**, De Rango P, Marty P and Fruchart D, Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank, *International Journal of hydrogen Energy*, **2010**, 35, 6311-6322.
  - **Chandra M** and Xu Q, A high-performance hydrogen generation system: Transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia borane, *Journal of Power Sources*, **2006**, 156, 190-194.
  - **Chantrell PG** and Popper P, *Inorganic Polymers and Ceramics*, *Special Ceramics*, **1965**, 87-103.
  - **Charcosset C**, Bernard S, Fiaty K, Bechelany M and Cornu D, Membrane techniques for the preparation of nanomaterials: nanotubes, nanowires and nanoparticles, *Dynamic Biochemistry, Process Biotechnology and Molecular Biology*, **2007**, 1, 15-23.
  - **Chatterjee S**, Kim MJ, Zakharov D, Kim SM and Stach EA, Syntheses of boron nitride nanotubes from borazine and decaborane molecular precursors by catalytic chemical vapor deposition with a floating nickel catalyst, *Chemistry of Materials*, **2012**, 24, 2872-2879.
  - **Cheng F**, Ma H, Li Y and Chen J,  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$  ( $x = 0-0.12$ ) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane, *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 788-794.
  - **Chiriac R**, Toche F, Demirci UB, Krol O and Miele P, Ammonia borane decomposition in the presence of cobalt halides, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 12955-12964.
  - **Chua YS**, Wu G, Xiong Z, He T and Chen P, Calcium amidoborane ammoniate; synthesis, structure, and hydrogen storage properties, *Chemistry of Materials*, **2009**, 21, 4899-4894.
  - **Ci L**, Song L, Jin C, Jariwala D, Wu D, Li Y, Srivastava A, Wang ZF, Storr K, Balicas L, Liu F and Ajayan PM, Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains, *Nature Materials*, **2010**, 9, 430-435.

- **Clark** TJ, Russell CA and Manners I, Homogeneous, titanocene-catalyzed dehydrocoupling of amine-borane adducts, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 9582-9583.
- **Clauss** B, Fibers for ceramic matrix composites, *Ceramic Matrix Composites*, **2008**, 1-20.
- **Cross** AD, Introduction à la pratique de la spectroscopie infrarouge, Butterworth & Co., Paris, **1967**.
- **Colombo** P, Engineering porosity in Polymer-Derived Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **2008**, 28, 1389-1395.
- **Colombo** P, Mera G, Riedel R and Sorarù GD, Polymer-Derived Ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 93, 180-1837.
- **Corriu** RJP, Guerin C, Henner B, Kuhlmann T and Jean A, Organosilicon polymers: synthesis of poly[(Silanylene)Diethynylene]s with conducting properties, *Chemistry of Materials*, **1990**, 2, 351-352.
- **Corso** M, Auwärter W, Muntwiler M, Tamai A, Greber T and Osterwalder J, Boron Nitride Nanomesh, *Science*, **2004**, 303, 217-220.
- **Crabtree** GW, Dresselhaus MS and Buchanan MV, The hydrogen economy, *Physics Today*, **2004**, 39-44.

## D

- **David** RL, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, **2004**, disponible sur le site: <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/handbook-of-Chemistry-and-Physics.pdf>, consulté en décembre 2013.
- **Davis** BL, Dixon DA, Garner EB, Gordon JC, Matus MH, Scott B and Stephens FH, Efficient regeneration of partially spent ammonia borane fuel, *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48, 6812-6816.
- **De Benedetto** SD, Carewska M, Cento C, Gislon P, Pasquali M, Scaccia S and Prosini PP, Effect of milling and doping on decomposition of  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  complex, *Thermochimica Acta*, **2006**, 441, 184-90.

- 
- **De Jongh** PE and Adelhelm P, Nanosizing and nanoconfinement: new strategies towards meeting hydrogen storage goals, *Chemistry & sustainability, energy & materials*, **2010**, 3, 1332-1348.
  - **Demirci** UB, Akdim O and Miele P, Ten-year efforts and a no-go recommendation for sodium borohydride for on-board automotive hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 2638-2645.
  - **Demirci** UB and Miele P, Hydrolysis of solid ammonia borane, *Journal of Power Sources*, **2010**, 195, 4030-4035.
  - **Demirci** UB, Bernard S, Chiriac R, Toche F and Miele P, Hydrogen release by thermolysis of ammonia borane  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  and then hydrolysis of its by-product  $[\text{BNH}_x]$ , *Journal of Power Sources*, **2011**, 196, 279-286.
  - **Deng** Y, JB Dixon, White GN, Molecular configurations and orientations of hydrazine between structural layers of kaolinite, *Journal of Colloid and Interface science*, **2003**, 257, 208-227.
  - **Denney** MC, Pons V, Hebden TJ, Heinekey DM and Goldberg KI, Efficient catalysis of ammonia borane dehydrogenation, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 12048-12049.
  - **Dibandjo** P, Bois L, Chassagneux F, Cornu D, Letoffe JM, Toury B, Babonneau F and Miele P, Synthesis of boron nitride with ordered mesostructure, *Advanced Materials*, **2005**, 17, 571-574.
  - **Dicko** M, Darkrim Lamari F and Malbrunot P, Combustible hydrogen production, *Technique de l'ingénieur*, **2013**, disponible sur le site: [http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/4249\\_4210-be8565.pdf](http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/4249_4210-be8565.pdf), consulté septembre 2013.
  - **Diwan** M, Diakov V, Shafirovich E and Varma A, Noncatalytic hydrothermolysis of ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, 33, 1135-1141.
  - **Diwan** M, Hanna D and Varma A, Method to release hydrogen from ammonia borane for portable fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 577-584.
  - **Diwan** M, Hwang HT, Al-Kukhun A and Varma A, Hydrogen generation from noncatalytic hydrothermolysis of ammonia borane for vehicle applications, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **2011**, 57, 259-264.

- **Diyabalanage** HVK, Shrestha RP, Semelsberger TA, Scott BL, Bowden ME, Davis BL and Burrell AK, Calcium amidotrihydroborate: a hydrogen storage material, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, 46, 8995-8997.
- **Diyabalanage** HVK, Nakagawa T, Shrestha RP, Semelsberger TA, Davis BL, Scott BL, Burrell AK, David WIF, Ryan KR, Jones MO and Edwards PP, Potassium (I) amidotrihydroborate: structure and hydrogen release, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 11836-11837.
- **Duperrier** S, Gervais C, Bernard S, Cornu D, Babonneau F and Miele P, Controlling the chemistry, morphology and structure of boron nitride-based ceramic fibers through a comprehensive mechanistic study of the reactivity of spinnable polymers with ammonia, *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, 16, 3126-3138.
- **Duret** B and Saudin A, Microspheres for on-board hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, **1994**, 19, 757-64

## E

- **Eberle** U, Felderhoff M and Schüth T, Chemical and physical solutions for hydrogen storage, *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48, 6608-6631.
- **Economy** J and Anderson R, A new route to boron nitride, *Inorganic Chemistry*, **1966**, 5, 989-992.
- **Economy** J, Recent advances in development of high performance composites, *Journal of Elastomers and Plastics*, **1969**, 1, 16-30.
- **EG&G** Technical Services, Inc., *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, Sciences Applications International Corporation, **2004**.
- **Everett** DH, IUPAC manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry, *Pure and Applied Chemistry*, **1972**, 31, 577-638.

**F**

- **Fakioğlu** E, Yürüm Y and Veziroğlu TN, A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2004**, 29, 1371-1376.
- **Fang** ZZ, Wang P, Rufford TE, Kang XD, Lu GQ and Cheng HM, Kinetic and thermodynamic-based improvements of lithium borohydride incorporated in activated carbon, *Acta Materialia*, **2008**, 56, 6257-6263.
- **Fazen** PJ, Remsen EE, Beck JS, Carroll PJ, McGhie AR and Sneddon LG, Synthesis, properties, and ceramic conversion reactions of Polyborazylene. A high-yield polymeric precursor to boron nitride, *Chemistry of Materials*, **1995**, 7, 1942-1956.
- **Feaver** A, Sepehri S, Shamberger P, Stowe A, Autrey T and Cao G, Coherent carbon cryogel-ammonia borane nanocomposites for H<sub>2</sub> storage, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111, 7469-7472.
- **Fijalkowski** KJ and Gorchala W, Substantial emission of NH<sub>3</sub> during thermal decomposition of sodium borohydride NaNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>, *Journal of Material Chemistry*, **2009**, 19, 2043-2050.
- **Fijalkowski** KJ, Genova RV, Filinchuk Y, Budzianowski A, Derzsi M, Jaron T, Leszczynski PJ and Grochala W, Na[Li(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] – the first mixed cation amidoborane with unusual crystal structure, *Dalton Transactions*, **2011**, 40, 4407-4413.
- **Filinchuk** Y, Chernyshov D and Dmitriev V, Light metal borohydrides; crystal structures and beyond, *Zeitschrift für Kristallogrie*, **2008**, 223, 649-659.
- **Frueth** S, Kellett R, Mallery C, Molter T, Willis WS, King'onde C, Suib SL, Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride, *Inorganic Chemistry*, **2011**, 50, 783-792.

## G

- **Gangal** AC, Edla R, Iyer K, Biniwale R, Vashistha M and Sharma P, Effect of zeolites on thermal decomposition of ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 3712-3718.
- **Gao** L, Li CYV, Yung H and Chan KY, A functionalized MIL-101(Cr) metal-organic framework for enhanced hydrogen release from ammonia borane at low temperature, *Chemical Communications*, **2013**, 49, 10629-10631.
- **Gardiner** CF, Physical Properties of Super abrasives, *Ceramic Bulletin*, **1988**, 67, 1006-1020.
- **Gavrichev** KS, Solozhenko VI, Gorbunov VF, Golushina LN, Totrova GA, Lazarev VB, Low-temperature heat capacity and thermodynamic properties of four boron nitride modifications, *Thermochimica Acta*, **1993**, 217, 77-89.
- **Genova** RV, Fijałkowski KJ, Budzianowski A and Grochala W, Towards  $Y(NH_2BH_3)_3$ : probing hydrogen storage properties of  $YX_3/MNH_2BH_3$  ( $X = F, Cl$ ;  $M = Li, Na$ ) and  $YH_{x-3}/NH_3BH_3$  composites, *Journal of Alloys and Compounds*, **2010**, 499, 144-148.
- **Gervais** C, Maquet J, Babonneau F, Duriez C, Framery E, Vaultier M, Florian P and Massiot D, Chemically derived BN ceramics: extensive  $^{11}B$  and  $^{15}N$  solid-state study of a preceramic polyborazylene, *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 1700-1707.
- **Gervais** C, Framery E, Duriez C, Maquet J, Vaultier M and Babonneau F,  $^{11}B$  and  $^{15}N$  solid state NMR investigation of a boron nitride preceramic polymer prepared by ammonolysis of borazine, *Journal of the European Ceramic Society*, **2005**, 25, 129-35.
- **Goltner** CG and Weissenberger MC, Mesoporous organic polymers obtained by "twostep nanocasting", *Acta Polymerica*, **1998**, 49, 704-709.
- **Goubeau** J and Ricker E, Borine hydrazine and its pyrolysis products, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1961**, 310, 123-142.
- **Granovskii** M, Dincer I and Rosen MA, Air pollution reduction via use of green energy sources for electricity and hydrogen production, *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 1777-1783.

- **Gross** AF, Vajo JJ, Van Atta SL and Olson GL, Enhanced hydrogen storage Kinetics of  $\text{LiBH}_4$  in nanoporous carbon scaffolds, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 5651-5657.
- **Gupta** RB, *Hydrogen fuel: production, transport and storage*, Taylor & Francis Group, **2009**, ISBN 978-1-4200-4575-8.
- **Gutowska** A, Li L, Shin Y, Wang CM, Li XS, Linehan JC, Smith RS, Kay BD, Schmid B, Shaw W, Gutowski M and Autrey T, Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane, *Angewandte Chemie*, **2005**, 117, 3644-3648.

## H

- **Hannauer** J, Akdim O, Demirci UB, Geantet C, Herrmann JM, Miele P and Xu Q, High-extent dehydrogenation of hydrazine borane  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  by hydrolysis of  $\text{BH}_3$  and decomposition of  $\text{N}_2\text{H}_4$ , *Energy and Environmental Science*, **2011**, 4, 3355-3358.
- **Hamilton** CW, Baker RT, Staubitz A and Manners I, B–N compounds for chemical hydrogen storage, *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 279-293.
- **Harshe** R, Balan C and Riedel R, Amorphous  $\text{Si(Al)OC}$  ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications, *Journal of the European Ceramic Society*, **2004**, 24, 3471-3482.
- **Hausdorf** S, Baitalow F, Wolf G and Mertens FORL, A procedure for the regeneration of ammonia borane from BNH-waste products, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, 33, 608-614.
- **He** T, Xiong ZT, Wu GT, Chu HL, Wu CZ, Zhang T and Chen P, Nanosized Co- and Ni-Catalyzed Ammonia borane for hydrogen storage, *Chemistry of Materials*, **2009**, 21, 2315-2318.
- **He** T, Wang J, Liu T, Wu G, Xiong Z, Yin J, Chu H, Zhang T and Chen P, Quasi in situ Mössbauer and XAS studies on FeB nanoalloy for heterogeneous catalytic dehydrogenation of ammonia borane, *Catalysis Today*, **2011**, 170, 6975-6981.
- **Heimann** RB, *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*, WILEY-VCH, **2010**.

- 
- **Heldebrant** DJ, Karkamkar A, Linehan JC and Autrey T, Synthesis of ammonia borane for hydrogen storage applications, *Energy and Environmental Science*, **2008**, 1, 156-160.
  - **Hess** NJ, Schenter GK, Hartman MR, Daemen LL, Proffen T, Kathmann SM, Mundy CJ, Hartl M, Heldebrant DJ, Stowe AC and Autrey T, Neutron powder diffraction and molecular simulation study of the structural evolution of ammonia borane from 15 to 340 K, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2009**, 113, 5723-5735.
  - **Himmelberger** DW, Alden LR, Bluhm ME and Sneddon LG, Ammonia borane hydrogen release in ionic liquids, *Inorganic Chemistry*, **2009**, 48, 9883-9889.
  - **Hirscher** M. Ed, *Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage*, Wiley-VCH, **2010**.
  - **Hong** DY, Hwang YK, Serre C, Férey G and Chang JS, Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis, *Advanced Functional Materials*, **2009**, 19, 1537-1552.
  - **Hoon** CF and Reynhardt EC, Molecular dynamics and structures of amine boranes of the type  $R_3N.BH_3$ . I. X-ray investigation of  $H_3N.BH_3$  at 295 K and 110 K, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **1983**, 16, 6129-6136.
  - **Hough** WV, Guibert CR and Hefferan GT, Method for the Synthesis of Borazine, **1979**, US patent N°: 4,150,097.
  - **Hu** MG, Geanangel RA and Wendlandt WW, The thermal decomposition of ammonia borane, *Thermochimica Acta*, **1978**, 23, 249-255.
  - **Hubacek** M and Ueki M, Role of boron oxide in growth of boron nitride grains, *Ceramic Transactions*, **1996**, 71, 505-519.
  - **Hughes** EW, The crystal structure of ammonia-borane,  $H_3NBH_3$ , *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, 78, 502-503.
  - **Hügler** T, Kühnel MF and Lentz D, Hydrazine borane: a promising hydrogen storage material, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 7444-7446.
  - **Humbert** B, Mevellec JY, Grausem J, Dossot M and Cartret C, Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge, *Techniques de l'ingénieur*, **2012**, disponible sur le site: <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42390210-p2850.pdf>, consulté en décembre 2013.

**I**

- **Ichikawa** T, Hanada N, Isobe S, Leng H and Fujii H, Mechanism of novel reaction from  $\text{LiNH}_2$  and  $\text{LiH}$  to  $\text{Li}_2\text{NH}$  and  $\text{H}_2$  as a promising hydrogen storage system, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108, 7887-7892.

**J**

- **Jaska** CA, Temple K, Lough AJ and Manners I, Rhodium-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: a mild route to cyclic aminoboranes and borazines, *Chemical Communications*, **2001**, 962-963.
- **Jaska** CA, Temple K, Lough AJ and Manners I, Transition metal-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125, 9424-9434.
- **Jiang** HL, Liu B, Lan YQ, Kuratani K, Akita T, Shioyama H, Zong F and Xu Q, From metal-organic framework to nanoporous carbon: toward a very high surface area and hydrogen uptake, **2011**, 133, 11854-11857.
- **Jiang** HL, Xu Q, Catalytic hydrolysis of ammonia borane for chemical hydrogen storage, *Catalysis Today*, **2011**, 170, 56-63.
- **Jun** S, Joo HS, Ryoo R, Kruk M, Jaroniec M, Liu Z, Ohsuna T and Terasaki O, Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure, *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122, 10712-10713.

**K**

- **Kalidindi** SB, Vernekar AA and Jagirdar BR, Co- $\text{Co}_2\text{B}$ , Ni- $\text{Ni}_3\text{B}$  and Co-Ni-B nanocomposites catalyzed ammonia-borane methanolysis for hydrogen generation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2009**, 11, 770-775.
- **Kalidindi** SB, Joseph J and Jagirdar BR,  $\text{Cu}^{2+}$ -induced room temperature hydrogen release from ammonia borane, *Energy and Environmental Science*, **2009**, 2, 1274-1276.

- 
- **Kang X**, Fang Z, Kong L, Cheng H, Yao X, Lu G and Wang P, Ammonia borane destabilized by lithium hydride: an advanced on-board hydrogen storage material, *Advanced Materials*, **2008**, 20, 2756-2759.
  - **Kang X**, Luo J, Zhang Q and Wang P, Combined formation and decomposition of dual-metal amidoborane  $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$  for high-performance hydrogen storage, *Dalton Transactions*, **2011**, 40, 3799-3801.
  - **Kang X**, Luo J and Wang P, Efficient and highly rapid hydrogen release from ball-milled  $3\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{MMgH}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) mixtures at low temperatures, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 4259-4266.
  - **Karkamkar A**, Aardahl C and Autrey T, Recent developments on hydrogen Release from ammonia borane, *Material Matters*, **2010**, 2, 1-9.
  - **Kato S**, Biemann M, Borgschulte A, Zakaznova-Herzog V, Remhof A, Orimo S and Züttel A, Effect of the surface oxidation of  $\text{LiBH}_4$  on the hydrogen desorption mechanism, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, 12, 10950-10955.
  - **Keaton RJ**, Blacquiere JM and Baker RT, Base metal catalysts for dehydrogenation of ammonia-borane for chemical hydrogen storage, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 1844-1845.
  - **Kendrick TC**, Parbhoo B and White JW, Siloxane polymers and copolymers, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, **1989**, 1-2, 1289-1361.
  - **Kennedy JD**, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, **1987**.
  - **Kim DP**, Moon KT, Kho JG, Economy J, Gervais C and Babonneau F, Synthesis and characterization of poly-(aminoborane) as a new boron nitride precursor, *Polymers for Advanced Technologies*, **1999**, 10, 702-712.
  - **Kim MJ**, Chatterjee S, Kim SM, Stach EA, Bradley MG, Pender MJ, Sneddon LG and Maruyama B, Double-walled boron nitride nanotubes grown by floating catalyst chemical vapor deposition, *Nano Letters*, **2008**, 8, 3298-3302.
  - **Kim SK**, Han WS, Kim TJ, Kim TY, Nam SW, Mitoraj M, Piekos L, Michalak A, Hwang SJ and Kang SO, Palladium catalysts for dehydrogenation of ammonia borane with preferential B-H activation, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 9954-9955.
  - **Kim SK**, Cho H, Kim MJ, Lee HJ, Park JH, Lee YB, Kim HC, Yoon CW, Nam SW and Kang SO, Efficient catalytic conversion of ammonia borane to borazine

- and its use for hexagonal boron nitride (white graphene), *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, 1, 1976-1981.
- **Khvostov** VV, Konyashin IYu, Shouleshov EN, Babaev VG and Guseva MB, Surface modification of boron nitride in hydrogen plasma, *Applied Surface Science*, **2000**, 157, 178-184.
  - **Kleitz** F, Blanchard J, Zibrowius B, Schuth F, Agren P and Linden M, *Langmuir* **2002**, 18, 4963-4971.
  - **Klochko** K, Cody GD, Tossell JA, Dera P and Kaufman AJ, Re-evaluating boron speciation in biogenic calcite and aragonite using  $^{11}\text{B}$  MAS NMR, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2009**, 73, 1890-1900.
  - **Komm** R, Geanangel RA and Liepins R, Synthesis and studies of poly(aminoborane),  $(\text{H}_2\text{NBH}_2)_x$ , *Inorganic Chemistry*, **1983**, 22, 1684-1686.
  - **Kusari** U, Bao Z, Cai Y, Ahmad G, Sandhage KH and Sneddon LG, Formation of nanostructured, nanocrystalline boron nitride microparticles with diatom-derived 3D shapes, *Chemical Communications*, **2007**, 43, 1177-1179.

## L

- **Laubengayer** AW, Moews PC and Porter RF, *Journal of the American Chemical Society*, **1961**, 83, 1337-1342.
- **Lee** JY, Ravnsbæk D, Lee YS, Kim Y, Cerenius Y, Shim JH, Jensen TR, Hur NH, Cho YW, Decomposition reactions and reversibility of the  $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  composite, *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 15080-15086.
- **Li** C, Peng P, Zhou DW and Wan L, Research progress in  $\text{LiBH}_4$  for hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 14512-14526.
- **Li** HW, Orimo S, Nakamori Y, Miwa K, Ohba N, Towata S and Züttel A, Materials designing of metal borohydrides: viewpoints from thermodynamically stabilities, *Journal of Alloys and Compounds*, **2007**, 446-447, 315-318.
- **Li** J, Salles V, Bernard S, Gervais C and Miele P, Preparation of polyborazylene-derived bulk boron nitride with tunable properties by warm-pressing and pressureless pyrolysis, *Chemistry of Materials*, **2010**, 22, 2010-2019.

- 
- **Li J**, Kin J, Xu X, Zhang X, Xue Y, Mi J, Mo Z, Fan Y, Hu L, Yang X, Zhang J, Meng F, Yuan S and Tang C, Porous boron nitride with a high surface area: hydrogen storage and water treatment, 2013, *Nanotechnology*, **2013**, 24, 155603-155610.
  - **Li L**, Yao X, Sun C, Du A, Cheng L, Zhu Z, Yu C, Zou J, Smith SC, Wang P, Cheng HM, Frost RL and Lu GQ, Lithium-catalyzed dehydrogenation of ammonia borane with mesoporous carbon framework for chemical hydrogen storage, *Advanced Functional Materials*, **2009**, 19, 265-271.
  - **Li SF**, Guo YH, Sun WW, Sun DL and Yu XB, Platinum nanoparticle functionalized CNTs as nanoscaffolds and catalysts to enhance the dehydrogenation of Ammonia-borane, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114, 21885-21890.
  - **Li XF**, Zhang J, Shen LH, Yang DP, Cui QL and Zou GT, synthesis and characterization of h-BCN nanocrystallite under high-pressure and high-temperature, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2007**, 19, 4252351-4252356.
  - **Li Z**, Zhu G, Lu G, Qiu S and Yao X, Ammonia borane confined by a Metal–Organic Framework for chemical hydrogen storage: Enhancing kinetics and eliminating ammonia, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 135, 1490-1491.
  - **Lide DR**, *Handbook of Chemistry and physics – 84<sup>th</sup> Edition*, CRS Press, **2003**.
  - **Liebau V**, Hauser R and Riedel R, Amorphous SiBCO ceramics derived from novel polymeric precursors, *Comptes Rendus Chimie*, **2004**, 7, 463-469.
  - **Liew LA**, Liu Y, Luo R, Cross T, An L, Bright VM, Dunn M, Daily JW and Raj R, Fabrication of SiCN MEMS by photopolymerization of pre-ceramic polymers, *Sensors and Actuators A*, **2002**, 95, 143-151.
  - **Lim SH**, Luo JZ, Ji W and Lin J, Synthesis of boron nitride nanotubes and its hydrogen uptake, *Catalysis Today*, **2007**, 120, 346-350.
  - **Lingam HK**, Chen X, Zhao JC and Shore SG, A Convenient Synthesis and a NMR Study of the Diammoniate of Diborane, *Chemistry - A European Journal*, **2012**, 18, 3490-3492.
  - **Lippert EL** and Lipscomb WN, The structure of H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub>, *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, 78, 503-504.

- **Liu B**, Shioyama H, Akita T and Xu Q, Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 5390-5391.
- **Liu Z**, Song L, Zhao S, Huang J, Ma L, Zhang J, Lou J and Ajayan PM, Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers, *Nano Letters*, **2011**, 11, 2032-2037.
- **Lo CF**, Karan K and Davis BR, Kinetic studies of reaction between sodium borohydride and methanol, water, and their mixtures, *Industrial Engineering and Chemical Research*, **2007**, 46, 5478-5484.
- **Lu ZH**, Xu Q, Recent progress in boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage, *Functional Materials Letters*, **2012**, 5, 12300011-12300019.

## M

- **Ma RZ**, Bando Y, Zhu HW, Sato T, Xu CL and Wu DH, Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 7672-7673.
- **Majoulet O**, Salameh C, Schuster ME, Demirci UB, Sugahara Y, Bernard S and Miele P, Preparation, characterization, and surface modification of periodic mesoporous Silicon–Aluminum–Carbon–Nitrogen frameworks, *Chemistry of Materials*, **2013**, 25, 3957-3970.
- **Mandal TK** and Gregory DH, Hydrogen storage materials: present scenarios and future directions, *Annual Report on Progress in Chemistry Section A*, **2009**, 105, 21-54.
- **Mao WL**, Mao Hk, Goncharov AF, Struzhkin VV, Guo Q, Hu J, Shu J, Hemley RJ, Somayazulu M and Zhao Y, Hydrogen clusters in clathrate hydrate, *Science*, **2002**, 297, 2247-2249.
- **Mayer E**, Symmetrical cleavage of diborane by ammonia in solution, *Inorganic Chemistry*, **1972**, 11, 866-869.
- **Mayer E**, Conversion of dihydridodiammineboron(III) borohydride to ammonia-borane without hydrogen evolution, *Inorganic Chemistry*, **1973**, 12, 1954-1955.

- 
- **McCusker** LB, Liebau F and Engelhardt G, Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001), *Pure and Applied Chemistry*, **2001**, 73, 381-394.
  - **McKeown** NB, Budd PM, Book D, Microporous polymers as potential hydrogen storage materials, *Macromolecular Rapid Communications*, **2007**, 28, 995-1002.
  - **Mebs** S, Grabowsky S, Förster D, Kickbusch R, Hartl M, Daemen LL, Morgenroth W, Luger P, Paulus B and Lentz D, Charge transfer via the dative N-B bond and dihydrogen contacts. Experimental and theoretical electron density studies of small Lewis acid-base adducts, *Journal of Physical Chemistry A*, **2010**, 114, 10185-10196.
  - **Miller** RD and Michl J, Polysilane High Polymers, *Chemical Reviews*, **1989**, 89, 1359-1410.
  - **Miranda** CR and Ceder G, Ab initio investigation of ammonia-borane complexes for hydrogen storage, *Journal of Chemical Physics*, **2007**, 126, 184701-184711.
  - **Mori** Y and Sugahara Y, Pyrolytic organic-to-inorganic conversion of precursors into AlN - a review, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **2006**, 114, 461-472.
  - **Mosdale** R, Transport électrique routier - véhicules électriques à pile à combustible, *Technique de l'ingénieur*, **2003**, disponible sur le site: <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42565210-d5570.pdf>, consulté en septembre.
  - **Moury** R, Moussa G, Demirci UB, Hannauer J, Bernard S, Petit E, van der Lee A and Miele P, Hydrazine borane: synthesis, characterization, and application prospects in chemical hydrogen storage, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2012**, 14, 1768-1777.
  - **Moussa** G, Moury R, Demirci UB, Şener T and Miele P, Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage, *International Journal of Energy Research*, **2013**, 37, 825-842.
  - **Müller** A, Gerstel P, Butchereit E, Nickel KG and Aldinger F, Si/B/C/N/Al precursor-derived ceramics: Synthesis, high temperature behaviour and oxidation resistance, *Journal of the European Ceramic Society*, **2004**, 24, 3409-3417.

## N

- **Nakamoto** K, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 3rd Ed, John Wiley and Sons, **1978**.
- **Nagashima** A, Tejima N, Gamou Y, Kawai T and Oshima C, Electronic structure of monolayer hexagonal boron nitride physisorbed on metal surfaces, *Physical Review Letters*, **1995**, 75, 3918-3921.
- **Neiner** D, Karkamkar A, Linehan JC, Arey B, Autrey T and Kauzlarich SM, Promotion of hydrogen release from ammonia borane with mechanically activated hexagonal boron nitride, *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 1098-1103.
- **Nilsson** M and Morris GA, Speedy component resolution: An improved tool for processing Diffusion-Ordered Spectroscopy Data, *Analytical Chemistry*, **2008**, 80, 3777-3782.
- **Nielsen** TK, Besenbacher F and Jensen TR, Nanoconfined hydrides for energy storage, *Nanoscale*, **2011**, 3, 2086-2098.
- **Nickels** EA, Jones MO, David WI, Johnson SR, Lowton RL, Sommariva M and Edwards PP, Tuning the decomposition temperature in complex hydrides: synthesis of a mixed alkali metal borohydride, *Angewandte Chemistry International Edition*, **2008**, 47, 2817-2819.
- **Ngene** P, Adelhelm P, Beale AM, Jong KP and Jongh PE, LiBH<sub>4</sub>/SBA-15 nanocomposites prepared by melt infiltration under hydrogen pressure: synthesis and hydrogen sorption properties, *Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114, 6163-6168.
- **Nocua** JE, Piazza F, Weiner BR and Morell G, High-yield synthesis of stoichiometric boron nitride nanostructures, *Journal of Nanomaterials*, **2009**, 2009, 429360-429366.

## O

- **Orecchini** F and Bocci E, Biomass to hydrogen for the realization of closed cycles of energy resources, *Energy*, **2007**, 32, 1006-1011.
- **Orimo** SI, Nakamori Y, Kitahara G, Miwa K, Ohba N, Towata S and Züttel A, Dehydrogenating and rehydrogenating reactions of LiBH<sub>4</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*, **2005**, 404-406, 427-430.

- **Orimo** SI, Nakamori Y, Eliseo JR, Züttel A and Jensen CM, Complex hydrides for hydrogen storage, *Chemical Reviews*, **2007**, 107, 4111-4132.
- **Osterwalder** J, Auwärter W, Muntwiler M and Greber T, Growth Morphologies and Defect Structure in Hexagonal Boron Nitride Films on Ni(111): A Combined STM and XPD Study, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **2003**, 1, 124-129.

## P

- **Paine** RT and Narula CK, Synthetic routes to boron nitride, *Chemical Reviews*, **1990**, 90, 73-91.
- **Paine** RT, Processing of boron-nitrogen preceramic polymers, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, **1992**, 2, 183-95.
- **Paine** RT and Sneddon LG, Borazine-based polymers close in on commercial performance, *Chemtech*, **1994**, 24, 1-29.
- **Parry** RW, Schulz DR and Girardot PR, The preparation and properties of hexamminecobalt (III) borohydride, hexamminechromium (III) borohydride and ammonium borohydride, *Journal of the American Chemical Society*, **1958**, 80, 1-3.
- **Parry** RW and Shore SG, Chemical Evidence for the Structure of the “Diammoniate of Diborane.” IV. The Reaction of Sodium with Lewis Acids in Liquid Ammonia, *Journal of the American Chemical Society*, **1958**, 80, 15-20.
- **Parry** RW, Kodama G and Schultz DR, Molecular Weight Measurements in Liquid Ammonia. The Molecular Weights of the Methylamine-Boranes, the “Diammoniate of Diborane,” Ammonia-Boron Trifluoride and other Substances, *Journal of the American Chemical Society*, **1958**, 80, 24-27.
- **Pease** RS, An X-ray study of boron nitride, *Acta Crystallographica*, **1952**, 5, 356-361.
- **Peng** B and Chen J, Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium, *Energy & Environmental Science*, **2008**, 1, 479-483.
- **Peng** Y, Ben T, Jia Y, Yang D, Zhao H, Qiu S and Yao X, Dehydrogenation of ammonia borane confined by low density porous aromatic framework, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116, 25694-25700.

- **Percebois** J and Mandil Claude, Rapport énergie 2050, Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, **2012**, disponible sur le site : [http://www.strategie.gouv.fr/system/files/rapport-energies\\_0.pdf](http://www.strategie.gouv.fr/system/files/rapport-energies_0.pdf), consulté en septembre 2013.
- **Pinkerton** FE, Meisner GP, Meyer MS, Balogh MP and Kundrat MD, Hydrogen desorption exceeding ten weight percent from the new quaternary hydride  $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ , *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 6-8.
- **Platzer** N and Dallery L, Résonance magnétique nucléaire-Aspects théorique, *Technique de l'ingénieur*, **2006**, disponible sur le site : <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42390210-p2880.pdf>, consulté en décembre 2013.
- **Pourpoint** Tl, Sisto A, Smith KC, Voskuilen TG, Visara MK, Zheng Y and Fisher TS, Performance of thermal enhancement materials in high pressure metal hydride storage systems, *Proceedings of 2008 ASME Summer Heat Transfer Conference*, **2008**, 1, 37-46.
- **Pusatcioglu** SY, McGee Jr HA, Fricke AL, and Hassler JC, Thermal stability and molecular weight of two new boron–nitrogen polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, **1977**, 21, 1561-1567.

## R

- **Rachiero** GP, Demirci UB and Miele P, Bimetallic RuCo and RuCu catalysts supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A comparative study of their activity in hydrolysis of ammoniaborane, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 7051-7056.
- **Rai** VK, Rai PK, Bajaj S and Kumar A, An Unprecedented Synthesis of  $\gamma$ -Lactams via Mercaptoacetylation of Aziridines in Water, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 1217-1223.
- **Rakap** M, Özkar S, Zeolite confined palladium(0) nanoclusters as effective and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammoniaborane, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 1305-1312.
- **Ramachandran** PV and Gagare PD, Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration, *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 7810-7817.

- 
- **Ravnsbæk D**, Filinchuk Y, Cerenius Y, Jakobsen HJ, Besenbacher F and Skibsted J, A series of mixed-metal borohydrides, *Angewandte Chemistry International Edition*, **2009**, 48, 6659-6663.
  - **Rees WS** and Seyferth D, High-yield synthesis of B<sub>4</sub>C/BN ceramic materials by pyrolysis of polymeric lewis base adducts of decaborane(14), *Journal of the American Ceramic Society*, **1988**, 71, C-194-196.
  - **Reller C** and Martens FO, A self-contained regeneration scheme for spent ammonia borane based on the catalytic hydrodechlorination of BCl<sub>3</sub>, *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51, 11731-11735.
  - **Riedel R**, Mera G, Hauser R and Kloneczynski A, Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A review, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **2006**, 114, 425-444.
  - **Ritter JA**, Ebner AD, Wang J and Zidan R, Implementing a hydrogen economy, *Materials Today*, **2003**, 6, 18-23.
  - **Roduner E**, Size matters: why nanomaterials are different, *Chemical Society Reviews*, **2006**, 35, 583-592.
  - **Rouquerol J**, Avnir D, Fairbridge WC, Everett HD, Haynes MJ, Pernicone N, Ramsay JDF, Sing KSW and Unger KK, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), *International Union of Pure and Applied Chemistry*, **1994**, 66, 1739-1758.
  - **Rousseas M**, Goldstein AP, Mickelson W, Worsley MA, Woo L and Zettl A, Synthesis of highly crystalline sp<sup>2</sup> - bonded boron nitride aerogels, *American Chemical Society*, **2013**, 10, 8540-8546.
  - **Rude LH**, Nielsen TK, Ravnsbaek DB, Bösenberg U, Ley MB, Richter B, Arnbjerg LM, Dornheim M, Filinchuk Y, Besenbacher F and Jensen TR, Tailoring properties of borohydrides for hydrogen storage: a review, *Physica Status Solidi*, **2011**, 208, 1754-1773.
  - **Ruman T**, Kuśnierz A, Jurkiewicz A, Leś A and Rode W, The synthesis, reactivity and 1H NMR investigation of the hydroxyborohydride anion, *Inorganic Chemistry Communications*, **2007**, 10, 1074-1078.

## S

- **Salles V**, Bernard S, Li J, Brioude A, Chehaidi S, Foucaud S and Miele P, Design of highly dense boron nitride by the combination of spray-pyrolysis of borazine and additive-free sintering of derived ultrafine powders, *Chemistry of Materials*, **2009**, 21, 2920-2929.
- **Salles V**, Bernard S, Chiriac R and Miele P, Structural and thermal properties of boron nitride nanoparticles, *Journal of the European Ceramic Society*, **2012**, 32, 1867-1871.
- **Sandra FPR**, Demirci UB, Chiriac R, Moury R and Miele P, A simple preparation method of sodium amidoborane, highly efficient derivative of ammonia borane dehydrogenating at low temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 7423-7430.
- **Sartbaeva A**, Kuznetsov VL, Wells SA and Edwards PP, Hydrogen nexus in a sustainable energy future, *Energy and Environmental Science*, **2008**, 1, 79-85.
- **Schlapbach L** and Züttel A, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, **2001**, 414, 353-358.
- **Schlesinger HI** and Burg AB, Hydrides of Boron. VIII. The Structure of the Diammoniate of Diborane and its Relation to the Structure of Diborane, *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, 60, 290-299.
- **Schlesinger HI**, Sanderson RT and Burg AB, Metallo borohydrides. I. Aluminum borohydride, *Journal of the American Chemical Society*, **1940**, 62, 3421-3425.
- **Schlesinger HI** and Brown HC, Metallo borohydrides III Lithium borohydride, *Journal of the American Chemical Society*, **1940**, 62, 3429-3435.
- **Schlienger S**, Alauzun J, Michaux F, Vidal L, Parmentier J, Gervais C, Babonneau F, Bernard S, Miele P and Parra JB, Micro-, mesoporous boron nitride-based materials templated from Zeolites, *Chemistry of Materials*, **2012**, 24, 88-96.
- **Schultz MG**, Diehl T, Brasseur GP and Zittel W, Air pollution and climate-forcing impacts of a global hydrogen economy, *Science*, **2003**, 302, 624-627.
- **Seballos J**, Zhang JZ, Rönnebro E, Herberg JL and Majzoub EH, Metastability and crystal structure of the alkali complex metal borohydride  $\text{NaK}(\text{BH}_4)_2$ , *Journal of Alloys and Compounds*, **2009**, 479, 446-450.

- 
- **Sepehri** S, Feaver A, Shaw WJ, Howard CJ, Zhang Q, Autrey T and Cao G, Spectroscopic Studies of Dehydrogenation of Ammonia Borane in Carbon Cryogel, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111, 14285-14289.
  - **Seyferth** D and Wisemann GH, High-yield synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC ceramic materials by pyrolysis of a novel polyorganosilazane, *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, 67, 132-133.
  - **Seyferth** D, Wiseman GH, Pontasse CA, Schwark JM and Yu YF, Organosilicon polymers as precursors for Silicon-containing ceramics: recent developments, *Division of Polymer Chemistry - American Chemical Society*, **1987**, 28, 389-392.
  - **Seyferth** D, Rees WS, Haggerty JS, and Lightfoot A, Preparation of boron-containing ceramic materials by pyrolysis of the Decaborane (14) – Derived [–B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>.Ph<sub>2</sub>POPPh<sub>2</sub>]<sub>x</sub>– polymer, *American Chemical Society*, **1989**, 1, 45-52.
  - **Shi** L, Liu Y, Liu Q, Wei B and Zhang G, Selective reduction of aldehydes and ketones to alcohols with ammonia borane in neat water, *Green Chemistry*, **2012**, 14, 1372-1375.
  - **Shilling** Jr CL, Wesson JP and Williams TC, Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide, *The Bulletin of the American Ceramic Society*, **1983**, 62, 912-1005.
  - **Shore** SG and Parry RW, The crystalline compound ammonia-borane, H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub>, *Journal of the American Chemical Society*, **1955**, 77, 6084-6085.
  - **Shore** SG and Parry RW, Chemical Evidence for the Structure of the “Diammoniate of Diborane.” II. The Preparation of Ammonia-Borane, *Journal of the American Chemical Society*, **1958**, 80, 8-12.
  - **Shrestha** PR, Diyabalange HVK, Semelsberger TA, Ott KC and Burrell AK, Catalytic dehydrogenation of ammonia borane in non-aqueous medium, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 2616-2621.
  - **Si** XL, Sun LX, Xu F, Jiao CL, Li F, Liu SS, Zhang J, Song LF, Jiang CH, Wang S, Liu YL and Sawada Y, Improved hydrogen desorption properties of ammonia borane by Ni-modified metal-organic frameworks, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 6698-6704.
  - **Simpson** JA and Weiner ESC, *Aluminium*, Oxford English Dictionary, second edition Oxford: Clarendon Press, **1989**.

- 
- **Sing K**, Everett D, Haul R, Moscou L, Pierotti R, Rouquerol J and Siemieniewska T, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, 57, 603-619.
  - **Sit V**, Geanangel RA and Wendlandt WW, The thermal dissociation of  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , *Thermochimica Acta*, **1987**, 113, 379-382.
  - **Smythe NC** and Gordon JC, Ammonia borane as a hydrogen carrier: dehydrogenation and regeneration, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 4, 509-521.
  - **Solozhenko VL**, Yachmenev VE, Vil'kovskii VA and Petrusha IA, Heat capacity and thermodynamic functions of polycrystalline cubic boron nitride at 4-300 K, *Neorganicheskie Materialy*, **1989**, 25, 160-162.
  - **Song L**, Ci L, Lu H, Sorokin PB, Jin C, Ni J, Kvashnin AG, Kvashnin DG, Lou J, Yakobson BI and Ajayan PM, Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers, *Nano Letters*, **2010**, 10, 3209-3215.
  - **Spielmann J** and Harder S, Hydrogen elimination in bulky calcium amidoborane complexes: isolation of a calcium borylamide complex, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 5064-5065.
  - **Srinivas G**, Ford J, Zhou W, Wu H, Udovic TJ and Yildirim T, Nanoconfinement and catalytic dehydrogenation of ammonia borane by magnesium-metalorganic framework-74, *Chemistry - an European Journal*, **2011**, 17, 6043-6047.
  - **Srinivas G**, Ford J, Zhou W and Yildirim T, Zn-MOF assisted dehydrogenation of ammonia borane: enhanced kinetics and clean hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 3633-3638.
  - **Srinivas G**, Travis W, Ford J, Wu H, Guoc ZX and Yildirim T, Nanoconfined ammonia borane in a flexible metal-organic framework Fe-MIL-53: clean hydrogen release with fast kinetics, *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, 1, 4167-4172.
  - **Staubitz A**, Robertson APM and Manners I, Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources, *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 1079-1124.
  - **Steinberg H** and Brotherton RJ, *Organoboron Chemistry*, Wiley Interscience, New York, **1966**.

- 
- **Stephens** FH, Pons V and Baker RT, Ammonia-borane: the hydrogen source *par excellence*, Dalton Trans, **2007**, 25, 2613-2626.
  - **Stephens** FH, Baker RT, Matus MH, Grant DJ and Dixon DA, Acid initiation of ammonia-borane dehydrogenation for hydrogen storage, Angewandte Chemistry International Edition, **2007**, 46, 746-749.
  - **Stevens** P, Novel Cattin F, Hammou A, Lamy C and Cassir M, Piles à combustible, Techniques de l'ingénieur, **2000**, disponible sur le site: <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42243210-d3340.pdf>, consulté en septembre 2013.
  - **Stock** A, Pohland E, Borwasserstoffe, IX. : B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft B Series, **1926**, 59, 2215-2223.
  - **Storozhenko** PA, Svitsyn RA, Ketsko VA, Buryak AK and Ulyanov AV, Ammine borane: Physicochemical characterization and properties, Russian Journal of Inorganic Chemistry, **2005**, 50, 980-985.
  - **Stowe** AC, Shaw WJ, Linehan JC, Schmid B, Autrey T, In situ solid state <sup>11</sup>B MAS-NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane: mechanistic studies of the hydrogen release pathways from a solid state hydrogen storage material, Physical Chemistry Chemical Physics, **2007**, 9, 1831-1836.
  - **Stuart** BH, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons Ltd., **2004**.
  - **Sudarshan** TS and Maximenko SI, Bulk growth of single crystal silicon carbide, Microelectronic Engineering, **2006**, 83, 155-159.
  - **Sun** Q, Wang Q and Jena P, Storage of molecular hydrogen in B-N cage: Energetics and thermal stability, Nano Letters, **2005**, 5, 1273-1277.
  - **Sun** D, Mazumder V, Metin O and Sun S, Methanolysis of ammonia borane by CoPd nanoparticles, American Chemical Society, **2012**, 2, 1290-1295.
  - **Sun** W, Gu Q, Guo Z, Liu H and Yu X, Hydrazine bisborane as a promising material for chemical hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, **2011**, 36, 13640-13644.
  - **Sutton** A, Burrell AK, Dixon DA, Garner EB III, Gordon JC, Nakagawa T, Ott KC, Robinson JP and Vasiliu M, Regeneration of ammonia borane spent fuel by direct reaction with hydrazine and liquid ammonia, Science, **2011**, 331, 1426-1429.

## T

- **Tang** C, Bando Y, Ding XX, Qi S and Golberg D, Catalyzed collapse and enhanced hydrogen storage of BN nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14550-14551.
- **Tang** C, Bando Y, and Golberg D, Large-scale synthesis and structure of boron nitride sub-micron spherical particles, *Chemical Communications*. **2002**, 23, 2826-2827.
- **Tang** Z, Chen X, Chen H, Wu L and Yu X, Metal-free catalysis of ammonia-borane dehydrogenation/regeneration for a highly efficient and facilely recyclable hydrogen-storage material, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 5832-5835.
- **Termoss** H, Toury B, Payan S, Brioude A, Bernard S, Cornu D, Vallette S, Benayoun S and Miele P, Preparation of boron nitride-based coatings on metallic substrates via infrared irradiation of dip-coated polyborazylene, *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, 19, 2671-2674.
- **Thomas** J, Weston NE and O'Connor TE, Boron nitride, thermal transformation to ordered-layer-lattice BN, *Journal of the American Chemical Society*, 84, **1963**, 4619-4622.
- **Thomas** KM, Hydrogen adsorption and storage on porous materials, *Catalysis Today*, **2007**, 120, 389-398.
- **Toche** F, Chiriac R, Demirci UB and Miele P, Ammonia borane thermolytic decomposition in the presence of metal (II) chlorides, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 6749-6755.
- **Torrey** JD and Bordia RK, Processing of Polymer-Derived Ceramic Composite Coatings on Steel, *Journal of the American Ceramic Society*, **2008**, 91, 41-45.
- **Tripathi** RP, Verma SS, Pandey J and Tiwari VK, Recent development on catalytic reductive amination and applications, *Current Organic Chemistry*, **2008**, 12, 1093-1115.

## U

- **Umegaki** T, Yan JM, Zhang XB, Shioyama H, Kuriyama N and Xu Q, Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 2303-2311.
- **Ungureanu** S, Birot M, Laurent G, Deleuze H, Babot O, Julian-Lopez B, Achard M F, Popa M I, Sanchez C, Backov R, One-pot syntheses of the first series of emulsion based hierarchical hybrid organic-inorganic open-cell monoliths possessing tunable functionality (Organo-Si(HIPE) series), *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 5786-5796.
- **USDOE** (Department of Energy), Roadmap on Manufacturing R&D for the Hydrogen Economy, December **2005**, disponible [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/roadmap\\_manufacturing\\_hydrogen\\_economy.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/roadmap_manufacturing_hydrogen_economy.pdf), consulté en septembre 2013.
- **USDOE** (Department of Energy), Office of energy efficiency and renewable energy, hydrogen production roadmap technology pathways to the future, January **2009**, disponible [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2\\_production\\_roadmap.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_production_roadmap.pdf), consulté en septembre 2013.
- **USDOE** (Department of Energy), Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The Freedom CAR and Fuel Partnership, Targets for onboard hydrogen storage systems for light-duty vehicles, September **2009**, disponible sur [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets\\_onboard\\_hydro\\_storage\\_explanation.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf), consulté en septembre 2013.

## V

- **Vaahs** T, Brück M and Böcker WDG, Polymer-derived silicon nitride and silicon carbonitride fibers, *Advanced Materials*, **1992**, 4, 224-226.
- **Vajeeston** P, Ravindran P, Kjekshus A and Fjellvag H, Structural stability of alkali boron tetrahydrides ABH<sub>4</sub> (A = Li, Na, K, Rb, Cs) from first principle calculation, *Journal of Alloys and Compounds*, **2005**, 387, 97-104.
- **Vajo** JJ, Skeith SL and Mertens F, Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH<sub>4</sub>, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 3719-3722.

## W

- **Wang** JS and Geanangel RA,  $^{11}\text{B}$  NMR Studies of the Thermal Decomposition of Ammonia Borane in Solution, *Inorganica Chimica Acta*, **1988**, 148, 185-190.
- **Wang** ZC, Aldinger F and Riedel R, Novel Silicon–Boron–Carbon–Nitrogen materials thermally stable up to 2200°C, *Journal of the American Ceramic Society*, **2001**, 84, 2179-2183.
- **Wang** P, Orimo S, Matsushima T, Fujii H and Majer G, Hydrogen in mechanically prepared nanostructured h-BN: a critical comparison with that in nanostructured graphite, *Applied Physics Letters*, **2002**, 80, 318-320.
- **Wang** P and Kang XD, Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage, *Dalton Transactions*, **2008**, 40, 5400-5413.
- **Wang** P, Solid-state thermolysis of ammonia borane and related materials for high-capacity hydrogen storage, *Dalton Transactions*, **2012**, 41, 4296-4302.
- **Wang** Y, Yamamoto Y, Kiyono H, Shimada S, Effect of ambient gas and temperature on crystallization of boron nitride spheres prepared by vapor phase pyrolysis of ammonia borane, *Journal of the American Ceramic Society*, **2009**, 92, 787-792.
- **Wagner** RI and Bradford JL, *Inorganic Chemistry*, **1962**, 1, US patent N° 3,288,626.
- **Weaver** JR, Shore SG and Parry RW, Dipole moment of ammonia-borane, *The Journal of Chemical Physics*, **1958**, 29, 1-2.
- **Weitkamp** J and Puppe L, *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and applications*, Springer, **1999**.
- **Welch** GC, San Juan RR, Masuda JD and Stephan DW, Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation, *Science*, **2006**, 314, 1124-1126.
- **Weng** Q, Wang X, Zhi C, Bando Y and Golberg D, Boron nitride porous microbelts for hydrogen storage, *American Chemical Society*, **2013**, 7, 1558-1565.
- **Werner** E, Klingebiel U, Pauer F, Stalke D, Riedel R and Schaible S, Cyclosilazanes as Precursors of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Ceramics, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1991**, 596, 35-46.
- **West** R, The Polysilane High Polymers, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1986**, 300, 327-346.

- **Whitmarsh** CK and Interrante LV, Synthesis and structure of a highly branched polycarbosilane derived from (Chloromethyl)Trichlorosilanes, *Organometallics*, **1991**, 10, 1336-1344.
- **Whitney** ED, *Ceramics cutting tools: Materials, development and performance*, Gainesville Noyes Publications, **1994**.
- **Whittell** GR and Manners I, Advances with ammonia-borane: improved recycling and use as a precursor to atomically thin BN films. *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, 50, 10288-10289.
- **Wideman** T, Sneddon LG, Convenient procedures for the laboratory preparation of borazine, *Inorganic Chemistry*, **1995**, 34, 1002-1003.
- **Winter** G, Verbeek W, Mansmann M, production of shaped articles of silicon carbide and silicon nitride, **1974**, US patent N°: 3,892,583.
- **Wolf** G, Van Miltenburg JC and Wolf U, Thermochemical investigations on borazane (BH<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>) in the temperature range from 10 to 289 K, *Thermochimica Acta*, **1998**, 317, 111-116.
- **Wolf** G, Baumann J, Baitalow F and Hoffmann FP, Calorimetric process monitoring of the thermal decomposition of B-N-H compounds, *Thermochimica Acta*, **2000**, 343, 19-25.
- **Wong-Foy** AG, Matzger AJ and Yaghi OM, Exceptional H<sub>2</sub> saturation uptake in microporous Metal-Organic Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 3494-3495.
- **Wu** H, Zhou W, Pinkerton FE, Meyer MS, Srinivas G, Yildirim T, Udovica TJ and Rush JJ, A new family of metal borohydride ammonia borane complexes: synthesis, structures, and hydrogen storage properties, *Journal of Material Chemistry*, **2010**, 20, 6550-6556.

## X

- **Xiong** Z, Yong CK, Wu G, Chen P, Shaw W, Karkamkar A, Autrey T, Jones MO, Johnson SR, Edwards PP and David WIF, High-capacity hydrogen storage in lithium and sodium amidoboranes, *Nature Materials*, **2008**, 7, 138-141.

## Y

- **Yang** J, Sudik A, Wolverton C and Siegel JD, High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery, *Chemical society review*, **2010**, 39, 656-675.
- **Yajima** S, Hayashi J and Imori M, Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength, *Chemistry Letters*, **1975**, 4, 931-934.
- **Yajima** S, Hayashi J, Omori M and Okamura K, Development of a Silicon Carbide Fiber With High Tensile Strength, *Nature*, **1976**, 261, 683-685.
- **Yeon** SH, Reddington P, Gogotsi Y, Fischer JE, Vakifahmetoglu C and Colombo P, Carbide-Derived-Carbons With Hierarchical Porosity from a preceramic polymer, *Carbon*, **2010**, 48, 201-210.
- **Yousef** A, Barakat NAM, El-Newehy M and Kim HK. Chemically stable electrospun NiCu nanorods@carbon nanofibers for highly efficient dehydrogenation of ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 17715-17723.

## Z

- **Zhao** D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF and Stucky GD, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, **1998**, 279, 548-552.
- **Zhao** J, Shi J, Zhang X, Cheng F, Liang J, Tao Z and Chen J, A soft hydrogen storage material: poly(Methylacrylate)-confined ammonia borane with controllable dehydrogenation, *Advanced Materials*, **2009**, 21, 1-4.
- **Zerr** A, Miehet G, Serghiout G, Schwarz M, Kroke E, Riedel R, Fue H, Kroll P and Boehler R, Synthesis of cubic silicon nitride, *Nature*, **1999**, 400, 340-342.
- **Zhang** BJ and Liu BH, Hydrogen desorption from LiBH<sub>4</sub> destabilized by chlorides of transition metal Fe, Co, and Ni, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 7288-7294.
- **Zhang** T, Yang X, Yang S, Li D, Cheng F, Tao Z, Chen J, Silica hollow nanospheres as new nanoscaffold materials to enhance hydrogen releasing from ammonia borane, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13, 18592-18599.

- 
- **Zhang** Q, Tang C, Fang C, Fang F, Sun D, Ouyang L and Zhu M, Synthesis, crystal structure, and thermal decomposition of strontium amidoborane, *Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114, 1709-1714.
  - **Zhao** J, Shi J, Zhang X, Cheng F, Liang J, Tao Z and Chen J, A soft hydrogen storage material: poly(methylacrylate)- confined ammonia borane with controllable dehydrogenation, *Advanced Materials*, **2009**, 22, 394-397.
  - **Zhong** RQ, Zou RQ, Nakagawa T, Janicke M, Semelsberger TA, Burrell AK and Del Sesto RE, Improved hydrogen release from Ammonia–borane with ZIF-8, *Inorganic Chemistry*, **2012**, 51, 2728-2730.
  - **Zhu** ZH, Lu GQ and Smith SC, Comparative study of hydrogen storage in Li- and K-doped carbon materials– theoretically revisited, *Carbon*, **2004**, 42, 2509-2514.
  - **Züttel** A, Rentsch S, Fischer P, Wenger P, Sudan P, Mauron P and Emmenegger C, Hydrogen storage properties of LiBH<sub>4</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*, **2003**, 356-357, 515-520.
  - **Züttel** A, Wenger P, Rentsch S, Sudan P, Mauron P and Emmenegger C. LiBH<sub>4</sub> a new hydrogen storage material, *Journal of Power Sources*, **2003**, 118, 1-7.
  - **Züttel** A, Borgschulte A and Orimo S, Tetrahydroborates as new hydrogen storage materials, *Scripta Materialia*, **2007**, 56, 823-828.

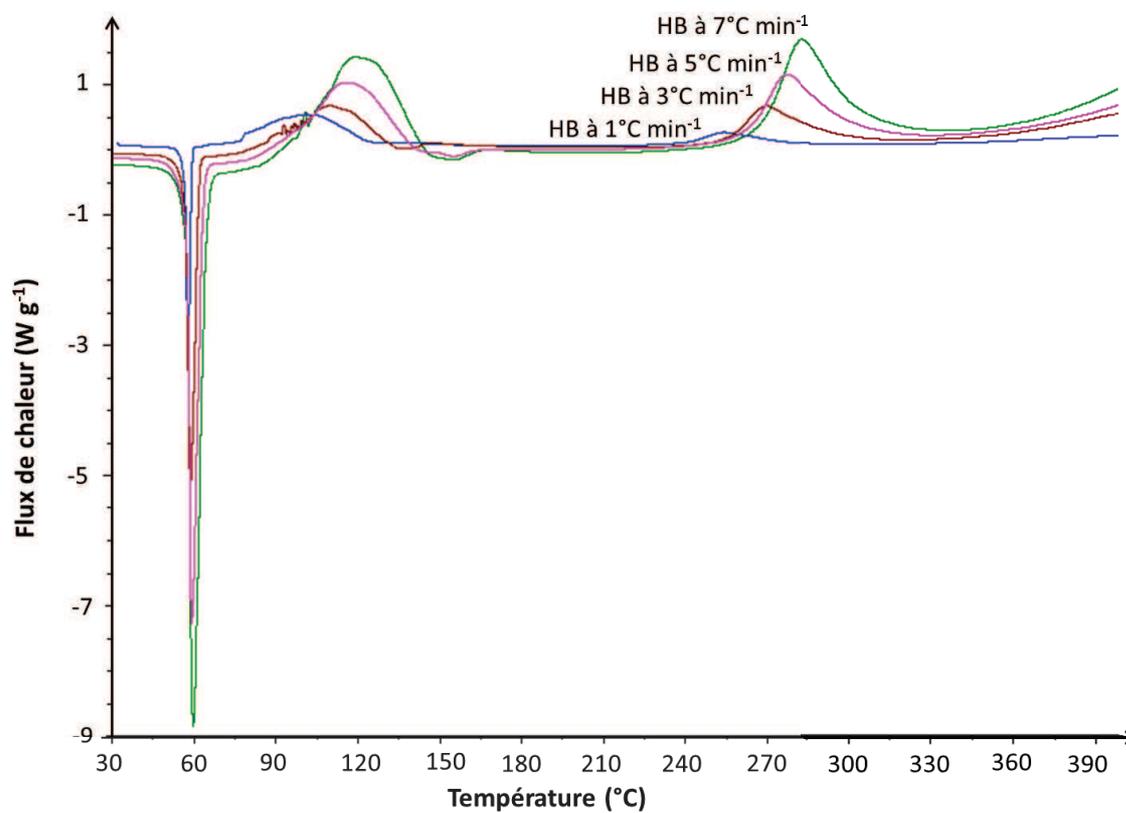




# **ANNEXES**

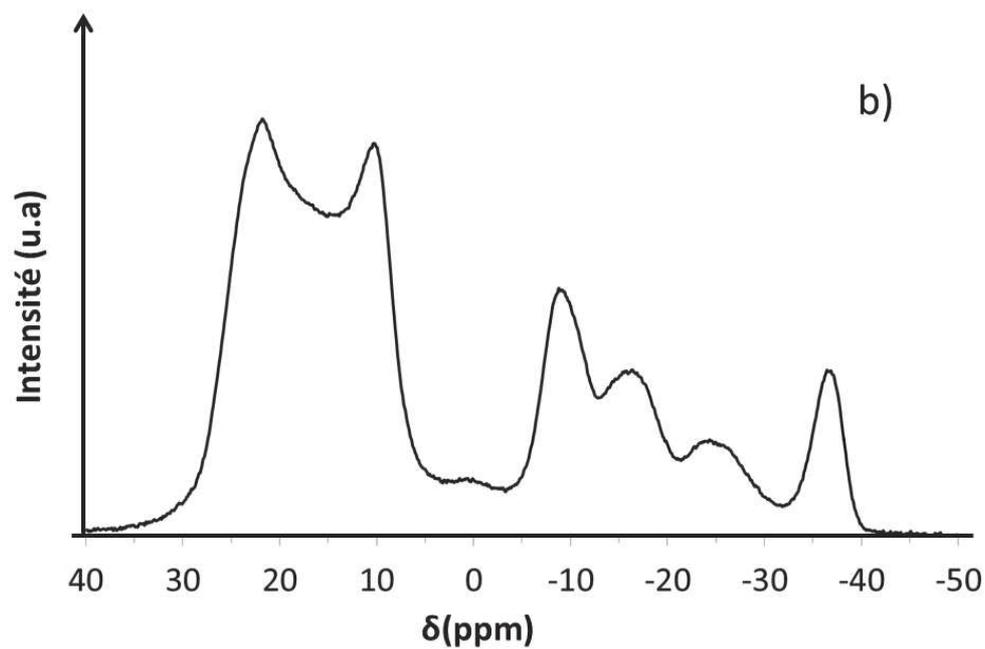
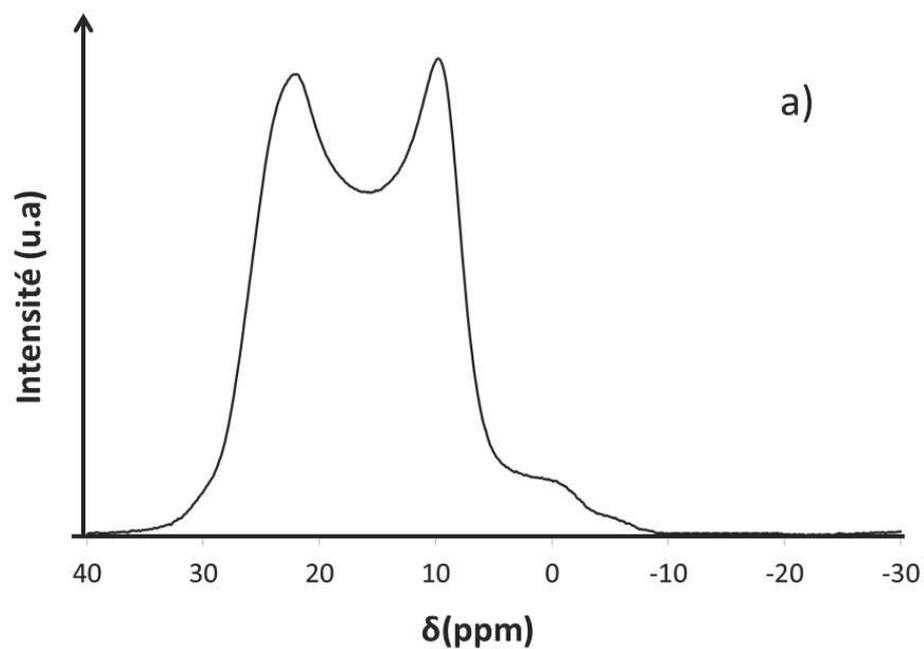


## ANNEXES A:



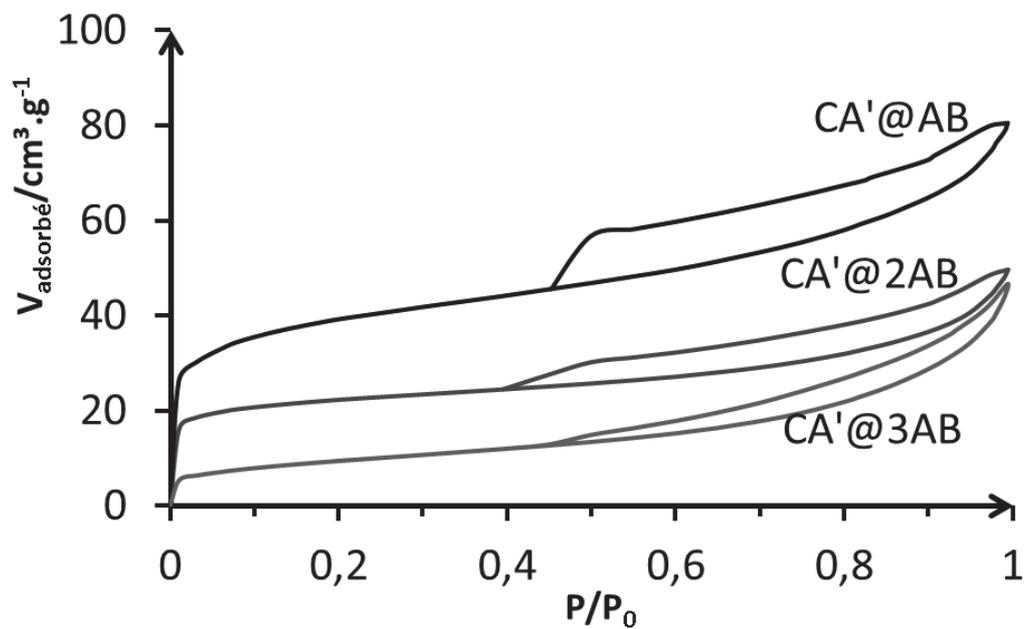
Résultat des analyses calorimétriques de l'HB à différentes vitesses de chauffage 1, 3, 5 et  $7^{\circ}\text{C min}^{-1}$

## ANNEXE B :

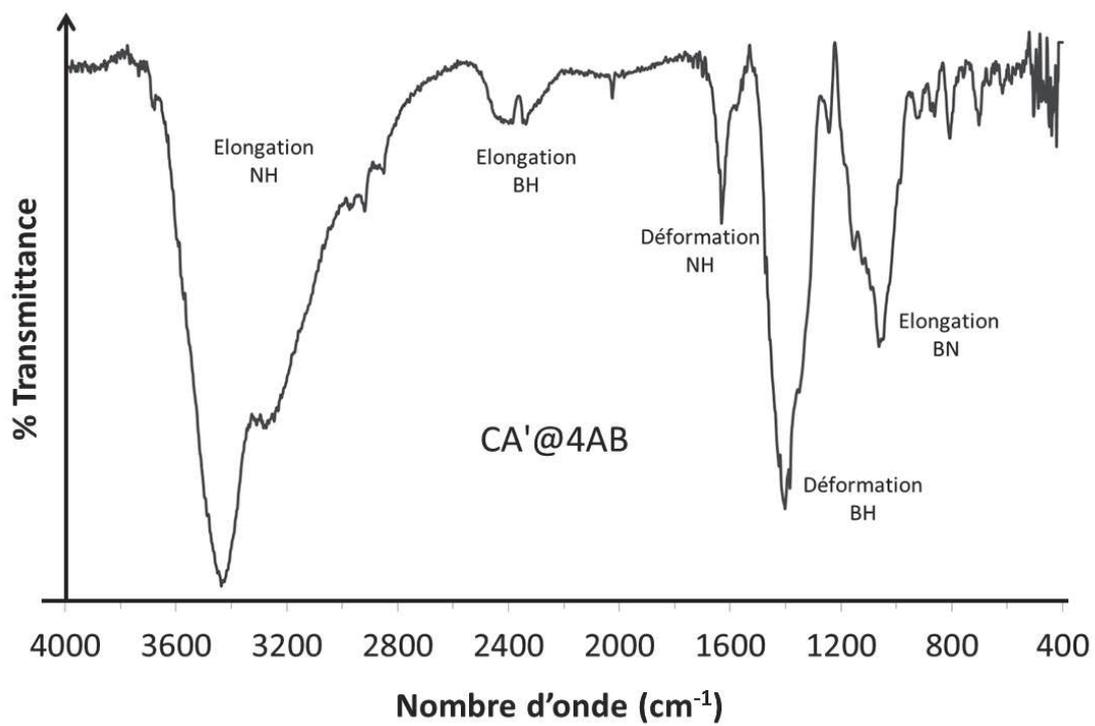


Spectre RMN solide  $^{11}\text{B}$  de : a) PB et b) résidu solide après synthèse de borazine (PAB).

## ANNEXE C :

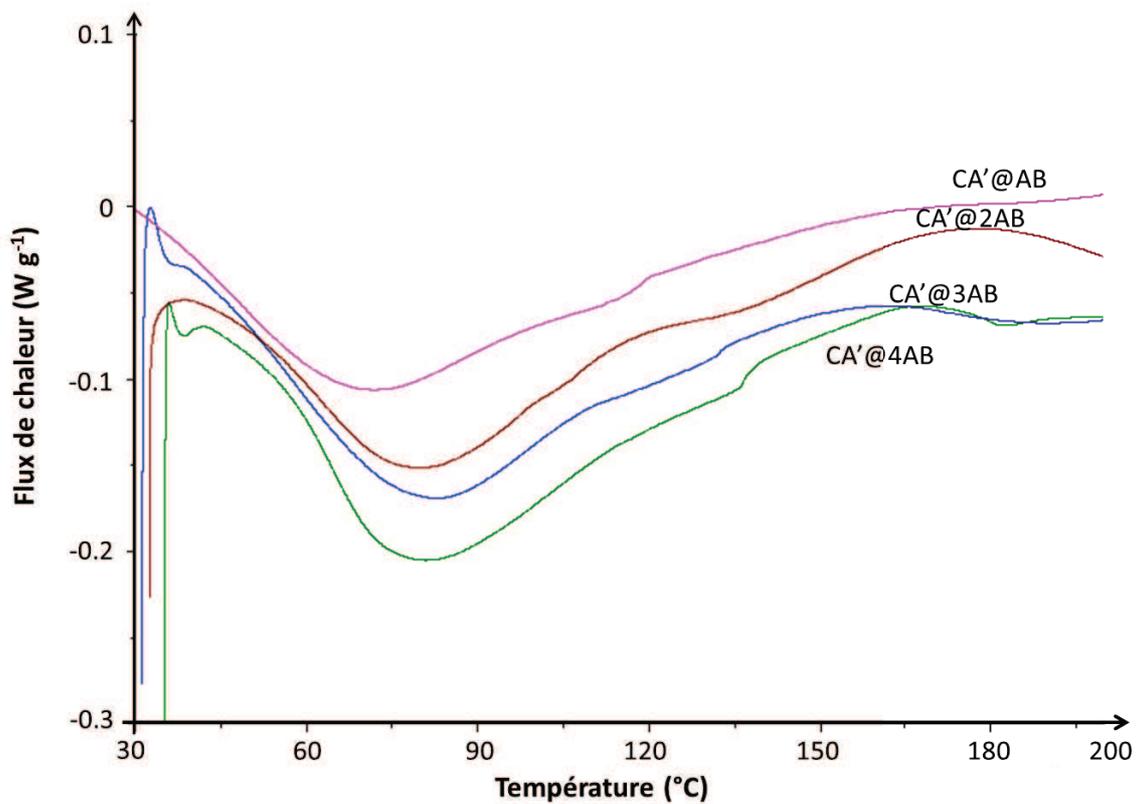
Isothermes d'adsorption-désorption  $\text{N}_2$  de CA'@nAB avec n=1, 2 et 3.

## ANNEXE D :



Spectres IR du composite CA'@4AB.

## ANNEXE E :



Résultat par analyses calorimétriques des 4 composites CA'@nAB avec n de 1 à 4.