



HAL
open science

Elaboration de matériaux à base de carbure de silicium et à porosité contrôlée

Anthony Ballestero

► **To cite this version:**

Anthony Ballestero. Elaboration de matériaux à base de carbure de silicium et à porosité contrôlée. Polymères. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT192 . tel-01755279

HAL Id: tel-01755279

<https://theses.hal.science/tel-01755279v1>

Submitted on 30 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**Université Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques
Balard

Et de l'unité de recherche IEM-UMR 5635

Spécialité : **Chimie et physico-chimie des matériaux**

Présentée par **Anthony BALLESTERO**

**Elaboration de matériaux à base de carbure
de silicium et à porosité contrôlée**

Soutenue le 13 juillet 2016 devant le jury composé de

Anne LERICHE, Professeur, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, LMCPA, Maubeuge	Rapporteur
Julien PARMENTIER, Maître de conférences, HDR, Université de Haute-Alsace, IS2M, Mulhouse	Rapporteur
Bérangère TOURY, Maître de conférences, HDR, Université Claude Bernard Lyon1, LMI, Villeurbanne	Examineur
Christel GERVAIS, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, LCMCP, Paris	Examineur
Samuel BERNARD, Chargé de Recherche CNRS, HDR, IEM, Montpellier	Directeur de thèse
Philippe MIELE, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, IEM, Montpellier	Co-encadrant
Johan ALAUZUN, Maître de conférences, Université de Montpellier, ICG, Montpellier	Invité



Remerciements

Cette thèse a été réalisée aux départements Design des Matériaux Membranaires et systèmes Multifonctionnel (DM³) au sein de l'Institut Européen des Membranes (IEM) et Chimie Moléculaire et Organisation du Solide (CMOS) (Institut Charles Gerhardt) et financée par le Labex CheMISYst de Montpellier.

J'aimerais remercier le Professeur Philippe Miele et le Docteur Huber Mutin, pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et laboratoires.

Mes remerciements vont à Mme Anne Leriche du Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés de Maubeuge et M. Julien Parmentier de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit. Je remercie également Mme Christel Gervais du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris et Mme Bérange Toury du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de Lyon d'avoir accepter de faire partie du jury et d'avoir examiné ce travail de thèse.

Je souhaiterais remercier le Docteur Samuel Bernard pour avoir dirigé ces travaux ainsi que pour sa disponibilité tout au long de ces trois ans. Je tiens également à le remercier pour ses nombreuses idées afin de faire avancer le projet ainsi que pour ses nombreux conseils, enseignements et techniques prodigués. Merci pour sa patience, son implication et son goût pour la recherche qu'il a su me transmettre.

Je désirerais remercier le Professeur Philippe Miele ainsi que le Docteur Johan Alauzun pour la co-direction et le co-encadrement de cette thèse mais aussi pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

I would like to thank Professor Yuji Iwamoto and Doctor Samuel Bernard to give me the opportunity to stay two months in the Nagoya Institute of Technology of Nagoya in Japan. Thank you very much for his knowledge in terms of membrane elaboration and characterisation and to allow me to discover his country and the Japanese culture.

Je souhaiterais remercier Christel Gervais et Chrystelle Salameh, du Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris pour les analyses en RMN solide sur des matériaux sensibles et parfois délicats à caractériser et pour leur aide précieuse.

Ce travail a été réalisé avec l'aide précieuse des responsables techniques de caractérisations disponibles à l'institut et en particulier Didier COT pour avoir répondu à mes nombreuses sollicitations et pour toutes ces heures derrière le MEB et pour ses hautes envolées lyriques.

I want also to thank Mr Shotaro Tada for all his work done in the IEM and in Nitech and for all the gas permeation measurements.

Je souhaiterais remercier la sagesse incarnée du laboratoire, Fabien Sandra, pour ces longues heures passées en sa compagnie, sa gentillesse dans et en dehors du laboratoire. Ce fut un plaisir sincère de travailler ensemble durant cette brève année.

Un grand merci à Vanessa Proust, compagne de guerre et sentinelle du casting, pour ces trois années passées au laboratoire. Merci pour les nombreux services rendus et les traitements thermiques parfaitement adaptés aux horaires de bureau. Merci beaucoup

également pour ces nombreuses soirées ou encore ces nombreuses heures de sport Ô toi badmintonneuse émérite.

Restons un peu sur la rade, pays du rugby bien connu de tous (enfin presque), je tiens à te remercier Renaud « ornithorynque » Jeannin pour tous ces moments forts qui resteront gravés bien longtemps. Et oui les tomates et les pommes de terre sont sœurs.

Je souhaiterais maintenant remercier le Petit « Palois barbu » Jean-Fabien pour m'avoir fait découvrir un étrange rituel où il est convenu de se rendre le plus souvent possible dans un temple et surtout le lundi.

Pour finir avec la variable aléatoire de cette composition de bureau fabuleuse, merci à toi Antoine « le seul Allemand d'Alsace » Viard pour ta joie de vivre et ton énergie.

Un grand merci à Benoit Guenot pour avoir mis de la couleur dans les céréales et de m'avoir fait découvrir ce grand jeu « Dangerously Close to Stupid » qu'est le Shérif.

Merci aux deux Gaulois Péremptaires Mobiles, Jennifer « Biscarafe » Biscarat et Mathias « d'Espelette » Decaze pour les trop nombreuses choses qu'ils m'ont fait voir ou découvrir (c'était bien avant les moustaches...).

Un grand Merci à Svetlana Petlitckaia pour les grandes quantités et qualité de travail fournies ainsi que pour sa grande motivation et réactivité.

Je tiens également à remercier les doctorants et collègues que j'ai eu le plaisir de rencontrer Wissem, Sergii, Dan, Mélissa, Gaël, Rémy Romain, Caroline, Chrystelle, George, Mirna, Marion, Diane, Abhijeet, Salem, Charlotte, Mélanie, Céline, Mathias, Joffrey et d'autres que j'ai sûrement oublié.

Je remercie ma famille d'avoir toujours cru en moi et pour m'avoir toujours soutenu dans les moments délicats.

Enfin, mes derniers remerciements sont pour toi Sandy. Un énorme merci pour tout ce que tu m'as apporté et pour toujours avoir été présente dans les bons comme dans les mauvais moments. Je n'en serai sans doute pas là si tu n'avais pas été à mes côtés. Je ne pourrais jamais assez te remercier pour tout ce que tu as fait pour moi.

Sommaire

Introduction générale	7
Chapitre I : Etat de l'art	13
Chapitre II : Matériaux et méthodes	63
Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir de l'AHPCS	93
Chapitre IV : Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux	139
Chapitre V : Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée	177
Conclusion générale et perspectives	225

Introduction générale

Introduction générale

L'énergie et notamment sa maîtrise est la clé de voute de l'évolution technologique de ces derniers siècles. Depuis l'avènement de l'ère industrielle au milieu du 19^{ème} siècle, l'humanité ne cesse d'accroître sa consommation sous diverses formes afin de répondre à ses divers besoins. Ce développement n'a pu se produire qu'au prix de l'utilisation massive de combustibles fossiles tels que le charbon ou ceux issus du pétrole (Figure 1).

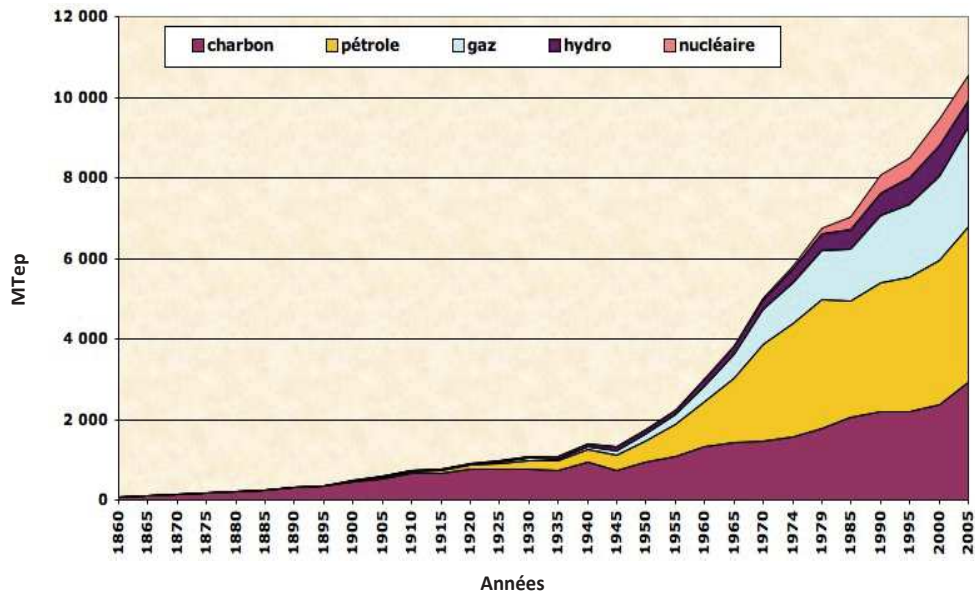


Figure 1: Consommation énergétique pour différents sources au fil des années [1]

L'utilisation de ces énergies fossiles engendre deux inconvénients majeurs. D'une part, les ressources se font de plus en plus rares et d'autre part leur combustion a un impact non négligeable au niveau environnemental. Elles sont en effet responsables de l'émission de gaz à effet de serre, tel que le dioxyde de carbone, pouvant être la cause d'un dérèglement climatique global. Afin de lutter contre cela, il est indispensable de mettre au point des technologies basées sur d'autres sources d'énergies plus disponibles et respectueuses de l'environnement.

Des systèmes basés sur des énergies renouvelables (photovoltaïque, éolien, hydroélectricité) ont été mis au point mais leur faible rendement les rendent dépendant d'autres technologies. Ils sont plutôt utilisables pour des applications de type statique ou encore dans l'habitat. Les applications mobiles dans le domaine des transports se basent plutôt sur des sources d'énergies dites propres telles que les biogaz ou le méthane. L'un des vecteurs énergétiques des plus prometteurs est **l'hydrogène**. Ce dernier peut aussi bien être utilisé dans des

systèmes statiques ou mobiles par le biais de l'emploi d'une pile à combustible afin de produire de l'électricité en ne rejetant que de l'eau dans l'atmosphère.

L'essor de cette technologie a soulevé de nouvelles problématiques, notamment au niveau de la production, la purification et le stockage de l'hydrogène. Ces trois points sont les problématiques majeures liées au développement de l'économie de l'hydrogène. Ce dernier est principalement produit par vaporéformage du méthane (95%) ou encore de gaz biosourcés puis purifié par une adsorption sur substrat ou par une méthode cryogénique. Ces techniques, présentes au stade industriel, sont complexes et généralement coûteuses. Afin de réduire les coûts et les temps de procédés, des **réacteurs membranaires** ont été mis au point. Ils permettent de produire et de purifier l'hydrogène en une seule étape tout en abaissant la température opératoire. Les matériaux généralement utilisés sont de types polymériques, métalliques ou encore céramiques.

Cette étude porte sur la mise en œuvre d'un procédé d'élaboration de matériaux à base de carbure de silicium et à porosité contrôlée. Elle porte en particulier sur l'élaboration de membranes. Elle s'inscrit dans les problématiques du **LabEx CheMISyst** de Montpellier.

Le projet CheMISyst du pôle Balard a pour objet de développer le concept de "chimie de système", offrant de nouvelles perspectives sur la connaissance de nouveaux matériaux pour des applications dans les domaines de l'énergie, du recyclage, de la cosmétique, de la biologie et de la santé. Le but est de renforcer la synergie des équipes des différents Instituts autour d'une ambition scientifique commune s'inscrivant dans la durée et de créer un corpus d'expertises et de compétences identifiables à l'échelle internationale, tant sur le plan académique que de l'innovation industrielle.

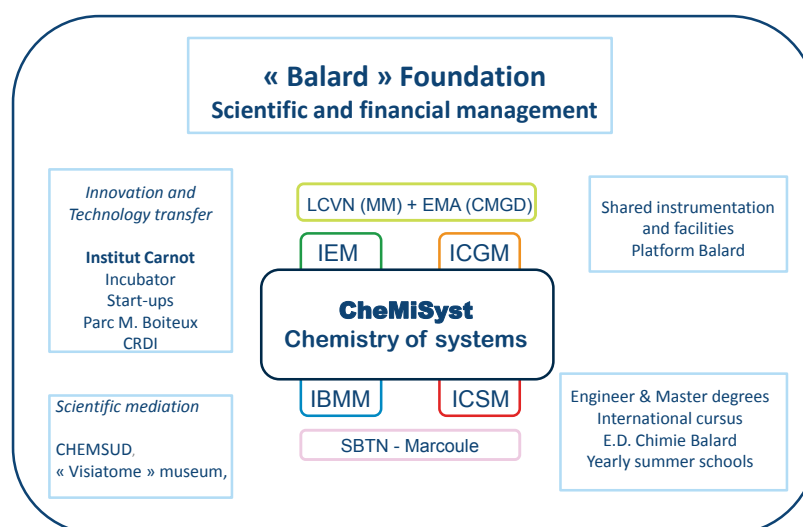


Figure 2: Organisation du LabEx CheMISyst [2]

Le LaBex CheMISyst est basé sur la collaboration entre quatre instituts du pôle chimie Balard de Montpellier, l'Institut Européen des Membranes (IEM), l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), l'institut de Biomolécules Max Mousseron (IBMM) et l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) (Figure 2). Deux des trois axes de recherche sont le développement des procédés pour la séparation, la décontamination et le recyclage de matières organique et inorganique et le développement des procédés biomoléculaires pour des applications médicales. Cette thèse s'inscrit plutôt dans le troisième axe de recherche, **synthèse de nouveaux matériaux pour l'énergie** et la santé. Elle entre dans le cadre d'une **collaboration entre l'Institut Européen des Membranes (IEM) et l'Institut Charles Gerhardt (ICG)**.

Ce manuscrit est séparé en cinq chapitres.

Le **chapitre I** a pour but de dresser un **état de l'art** sur, d'une part, les méthodes de production et de purification de l'hydrogène ainsi que les matériaux utilisés puis, d'autre part, sur la description de la **voie des polymères précéramiques** et son application aux membranes céramiques non-oxydes permselectives.

Le **chapitre II** porte sur les **matériaux et les méthodes** mis en œuvre dans cette étude. Le polymère précéramique, les additifs ainsi que les réactifs utilisés seront présentés. Les méthodes de synthèse, de mise en forme et de traitement thermique seront décrites. Enfin, les techniques de caractérisation ainsi que le matériel employé seront décrits.

Le **chapitre III** met en œuvre un polycarbosilane commercial, l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) pour élaborer le carbure de silicium (SiC). Nous décrirons sa capacité à être mis en forme à travers des exemples représentatifs et nous montrerons les limites de ce polymère, en particulier pour élaborer des matériaux denses et des revêtements. La question du retrait volumique lors de la pyrolyse sera alors soulevée et discutée. Les solutions pour diminuer le retrait volumique seront proposées. Des **charges passives** telles que les nanodiamants (NDs) ou encore **actives** comme les particules de bore (BPs) seront alors ajoutées à l'AHPCS pour préparer différentes formulations. Ces charges, avant et après mélange avec l'AHPCS, ainsi que les matériaux finaux sous forme de **pièces massives** (forme la plus idéale pour étudier le retrait volumique) seront caractérisés.

Dans le **chapitre IV**, le bore sera ajouté à l'échelle moléculaire dans l'AHPCS afin de mettre en évidence l'intérêt d'une **approche moléculaire à source unique** (*single-source molecular approach*) pour élaborer des pièces massives avec un retrait volumique limité. La structure des

polymères préparés, les polyborocarbosilanes, sera étudiée en détail au moyen d'outils de caractérisation complémentaires tels que la spectroscopie infrarouge, IRTF, et la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire, RMN. La conversion des composés synthétisés en céramique et les structures de ces dernières seront étudiées. Enfin l'élaboration de **pièces massives** sera décrite.

Le **chapitre V** sera consacré à l'élaboration de membranes à porosité hiérarchisée en utilisant les formulations et précurseurs préparés dans les chapitres III et IV. La mise au point de **mousses microcellulaires et de supports plans macroporeux** à partir des précurseurs du chapitre IV sera tout d'abord décrite. Ensuite, nous décrirons les résultats obtenus sur l'utilisation de copolymères à blocs mélangés aux précurseurs du chapitre IV pour élaborer des **revêtements mésoporeux**. Enfin, la dernière partie consistera à préparer la **membrane microporeuse** à partir des formulations et des précurseurs préparés dans les chapitres III et IV.

[1]<http://www.planetoscope.com/Source-d-energie/229-consommation-mondiale-d-energie-en-tep-.html>

[2]<http://www.polechimie-balard.fr/rub/261/documents-officiels-du-labex-chemisyst.htm>

Chapitre I : *Etat de l'art*

Sommaire

Introduction	19
I) Production de l'hydrogène	21
I.1) Procédés de production de l'hydrogène	22
I.1.1) Reformage.....	23
I.1.2) Procédés électrolytiques	24
I.2) Méthodes de purification de l'hydrogène	24
I.2.1) Purification par inversion de pression	24
I.2.2) Distillation cryogénique.....	25
I.2.3) Réacteurs membranaires	25
II) Membranes permselectives	26
II.1) Mécanismes de séparation de gaz	27
II.1.1) Membranes denses: Mécanisme de dissolution-diffusion.....	27
II.1.2) Membranes poreuses	28
II.1.2.1) Diffusion Knudsen	28
II.1.2.2) Diffusion surfacique.....	29
II.1.2.3) Condensation capillaire.....	30
II.1.2.4) Tamisage moléculaire microporeux	30
II.2) Types et compositions des membranes permselectives à l'hydrogène	31
II.2.1) Membranes polymériques.....	31
II.2.2) Membranes métalliques	31
II.2.3) Membranes carbonées.....	32
II.2.4) Membranes inorganiques	33
II.2.4.1) Membrane à base silice	33
II.2.4.2) Membranes zéolithes	33
II.2.4.3) Membranes céramiques.....	34
III) Les membranes à base de carbure de silicium	35
III.1) Le carbure de silicium	35
III.2) Les membranes SiC macroporeuses : le filtre à particules comme exemple-type.	37
III.3) Autres membranes SiC macroporeuses	38
III.3.1) Elaboration de supports plans macroporeux ou mousses SiC.....	38
III.3.1.1) Technique du frittage partiel	39
III.3.1.2) Méthode de réplique.....	39
III.3.1.3) Méthode des charges sacrificielles	39
III.3.1.4) Méthode de moussage direct par gaz ou agents moussants.....	40
III.4) Les membranes SiC microporeuses	40
III.4.1) Membranes en carbure de silicium élaborées par CVD/CVI	41
III.4.2) Membranes en carbure de silicium élaborées par la voie PDCs.....	42
IV) Voie des polymères précéramiques (ou PDCs)	46
IV.1) Précurseurs moléculaires	47
IV.2) Polymères précéramiques	47
IV.2.1) L'exemple des polycarbosilanes.....	48
IV.3) Mise en forme des polymères précéramiques	51
IV.4) Conversion des polymères en céramiques	52
Conclusion	54

Nomenclature

SiC : Carbure de Silicium
PDCs : Polymer Derived Ceramics
H₂ : Dihydrogène
CO : Monoxyde de Carbone
CH₄ : Méthane
O₂ : Dioxygène
CO₂ : Dioxyde de carbone
PSA : Pressure Swing Adsorption
IUPAC : International Union of Pure Applied Chemistry
Pd : Palladium
V : Vanadium
Ta : Tantale
Nb : Niobium
Cu : Cuivre
Ag : Argent
MSCM : Molecular Sieving Carbon Membranes
ASCM : Adsorption-Selective Carbon Membranes
Si : Silicium
CVD : Chemical Vapor Deposition
CVI : Chemical Vapor Infiltration
O : Oxygène
Al : Aluminium
Fau : Faujasite
Mor : Mordénite
LTA : Linde Type A
ZSM-5 : Zeolite Socomy Mobil-5
SiOC : Oxycarbure de Silicium
SiCN : Carbonitride de Silicium
PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
B : Bore
C : Carbone
SiO₂ : Silice
β-SiC : Carbure de Silicium cubique
α-SiC : Carbure de silicium hexagonal
PCS : Polycarbosilane
PTCS : PolyTitanoCarboSilane
C₂H₆ : Ethane
CH₃NH₂ : Méthylamine
AHPCS : AllylHydridoPolyCarboSilane
PEIA : Poly[N-(EthylImino)Alane
PHPS : Poly(PerHydroPolySilazane)
PASZ : PolyAluminoSilaZane
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
IRTF : InfraRouge par Transformée de Fourier
BH₃.SMe₂ : Diméthylesulfure de borane
9-BBN : 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane

B₄C : Carbure de Bore
Si₃N₄ : Nitrure de Bore
BN : Nitrure de Bore
Ti : Titane
Cr : Chrome
CrSi₂ : Siliciure de Chrome
MoSi₂ : Siliciure de Molybdène
AlN : Nitrure d'Aluminium

Introduction

L'hydrogène, élément le plus répandu dans l'univers^[1], est le combustible présentant la plus grande capacité énergétique par kilogramme 120 MJ.Kg^{-1} ^[2].

C'est en 1953, que l'hydrogène fut la première fois intégré à un système permettant la production d'une énergie régulée : la pile à combustible. Ce prototype servit de modèle aux piles à combustible utilisées lors des missions spatiales Apollo^[3,4] qui permirent d'atteindre la Lune en 1969.

De nos jours, les quantités d'hydrogène produites et utilisées sont en pleine expansion dans des secteurs tels que l'industrie textile, la production de verre, l'électronique de pointe ou encore la métallurgie et la chimie en tant que réactif pour la désulfuration. Un des secteurs les plus prometteurs pour ce carburant « propre » est celui des transports. De plus, l'hydrogène est l'un des vecteurs énergétiques propres du 21^{ème} siècle et de nombreux constructeurs automobiles se sont engagés dans des programmes de recherche et développement intégrant cette technologie pour propulser des véhicules par le biais d'une pile à combustible.

L'émergence de cette nouvelle source d'énergie dite « propre » nécessite un accroissement de la production ainsi qu'une pureté accrue. Pour cela, les procédés de production doivent être optimisés en termes de pureté, de quantité ainsi que de coût. Par exemple, 95% de l'hydrogène actuellement produit est issu des procédés de reformages, d'oxydations ou encore électrolytiques. Cependant, ces derniers nécessitent la mise en œuvre des étapes de purification nombreuses, coûteuses et contraignantes.

Afin de réduire les coûts de production de l'hydrogène tout en améliorant sa pureté, des procédés membranaires sont en cours de développement.

Le but de la première partie de ce chapitre est tout d'abord de donner une vue d'ensemble sur les moyens de production et de purification de l'hydrogène. La deuxième partie sera dédiée aux matériaux utilisés dans les réacteurs membranaires ainsi que leurs principes de fonctionnement. La troisième partie portera plus spécifiquement sur l'utilisation de membranes de carbure de silicium (SiC) microporeuses pour la permselectivité hydrogène et sur les différents procédés de mise en œuvre de ces matériaux. Dans une dernière partie, la voie dite des « polymères précéramiques » (ou PDC pour « Polymer Derived Ceramics ») sera décrite.

I) Production de l'hydrogène

Deux approches s'opposent (principalement dans le domaine du transport) afin de substituer l'hydrogène aux énergies fossiles.

Une utilisation directe en remplacement pur et simple du carburant en conservant un moteur thermique comme la BMW série 7 hydrogène^[5,6], véhicule pouvant fonctionner avec de l'essence sans plomb ou avec du dihydrogène, H₂ est possible.

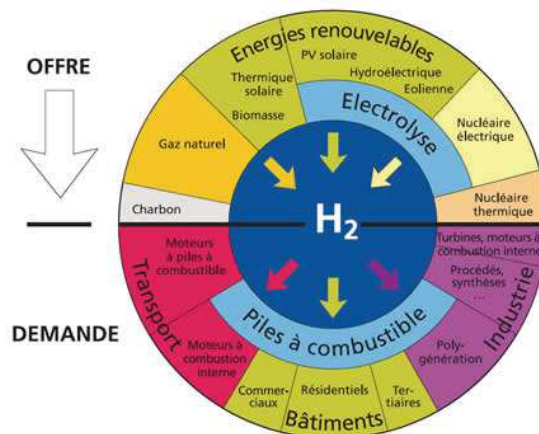


Figure I.1: Production et applications de l'hydrogène^[7]

La deuxième approche envisagée est celle qui semble être préférée par la très grande majorité des constructeurs. Il s'agit d'incorporer une pile à combustible dans le véhicule^[8] afin de fournir l'énergie nécessaire à un ou plusieurs moteurs électriques (Figure I.1). Des électrons sont produits *via* l'oxydation du dihydrogène en protons qui peuvent alors se recombinaer avec des atomes d'oxygène afin de former des molécules d'eau. La Toyota Mirai (Figure I.2) met en œuvre ce concept et devient la première voiture de série à combiner les technologies piles à combustible et hybride^[9].



Figure I.2: Toyota Mirai, premier véhicule personnel à hydrogène^[9]

Les piles à combustible pourraient aussi être utilisées en applications « statiques » ou « domestiques », par exemple en alimentant des bâtiments domestiques ou industriels^[8] (Figure I.1). Toutes ces utilisations envisagées entraînent la nécessité d'augmenter la quantité et la qualité du gaz produit^[10].

L'hydrogène peut être produit à partir de diverses sources^[11-16] telles que le méthane *via* le principe de vaporéformage, à partir de l'eau par le biais de l'électrolyse alimentée par des sources photovoltaïques^[17], éoliennes, hydroélectriques ou encore nucléaires^[18].

Tous ces principes sont détaillés dans la partie suivante qui concerne les procédés de production et de purification de l'hydrogène.

I.1) Procédés de production de l'hydrogène

Les procédés de production (Figure I.3) du dihydrogène sont nombreux et tendent à s'adapter au type de combustible utilisé.

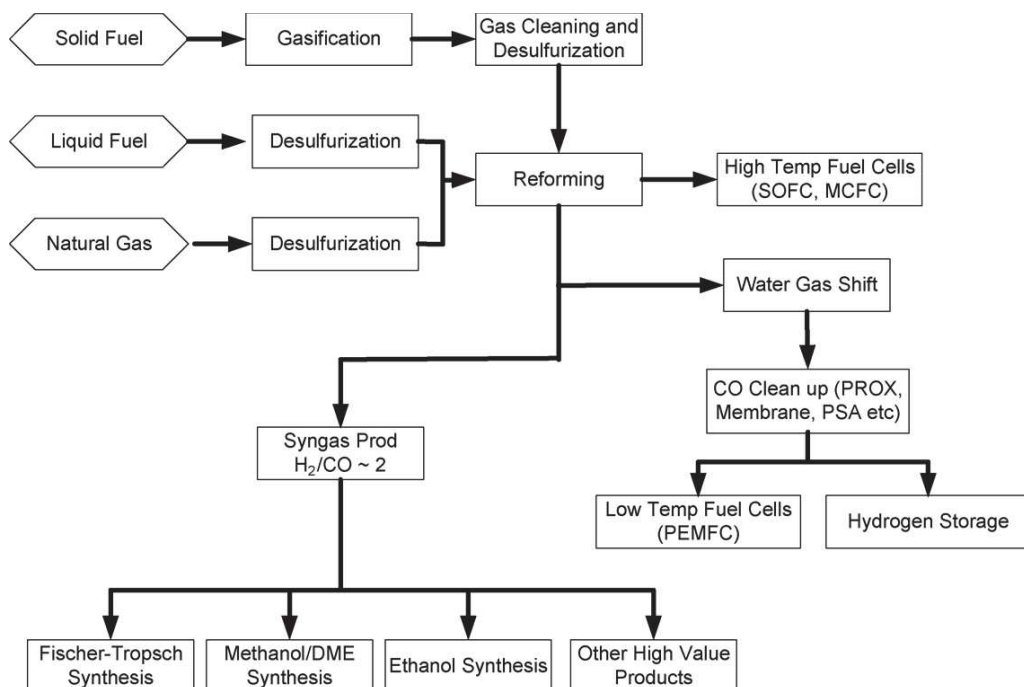


Figure I.3: Procédés de production de l'hydrogène détaillés ^[19]

Le procédé le plus couramment utilisé est le reformage de gaz naturel ou d'hydrocarbures légers (biosourcés ou non). Son principe est brièvement décrit ci-dessous.

I.1.1) Reformage

Le reformage, plus particulièrement le vaporeformage (ou reformage à la vapeur) de gaz naturel et d'hydrocarbures légers est le procédé de production le plus répandu (95% de la production totale^[8]) en raison de l'intégration des unités de production directement au sein de l'industrie pétrolière^[20]. Le réactif le plus utilisé est le gaz naturel constitué principalement de méthane car ce dernier présente le plus « d'équivalent d'hydrogène » par molécule. Le vaporeformage^[21], consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel^[22] à haute température (840 à 950°C) et à pression « modérée » (20 à 30 bars) (Figure I.4). Le gaz de synthèse obtenu est un mélange complexe d'hydrogène et de monoxyde de carbone.

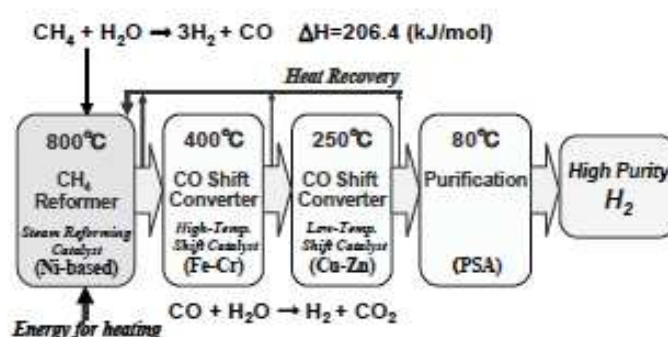


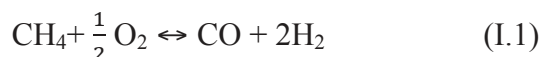
Figure I.4: Principe de production de l'hydrogène par vaporeformage du méthane^[23]

Dû aux différentes réactions mises en jeu, il contient également du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau ainsi que des hydrocarbures résiduels. La réaction de vaporeformage peut être complétée par une réaction de « water-gas-shift »^[24,25] afin de produire un équivalent de plus d'hydrogène par réaction entre le monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau à 400°C. Cette réaction est catalysée par un composé fer-chrome. Les principaux inconvénients de ce procédé sont : i) les hautes températures de réaction, ii) le rejet d'oxyde ou dioxyde de carbone en fin de réaction ainsi que iii) les traitements de purification contraignants à appliquer.

Une des méthodes les plus prometteuses de production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures est le reformage « autothermique »^[19-26]. Ce procédé suscite beaucoup d'intérêt pour ses grosses capacités de production car le rapport CO/H₂ peut être ajusté avant l'entrée dans le réacteur. L'étape clé de ce procédé est le fractionnement de l'air.

D'autres procédés sont développés comme par l'exemple la production d'hydrogène à partir de composés chimiques organiques (ex: le reformage en phase aqueuse) mais ils restent minoritaires comparativement au procédé haute température.

L'oxydation partielle des hydrocarbures^[26,27], conduit, à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. Il consiste à porter à haute température (entre 1200 et 1500°C) sous pression (entre 20 et 90 bars) un mélange de gaz naturel et d'air en présence d'un catalyseur Ni/SiO₂ par exemple^[28-30].



1.1.2) Procédés électrolytiques

Ces procédés consistent à dissocier les atomes de dioxygène et de dihydrogène combinés dans les molécules d'eau. Cette solution est la plus intéressante en terme d'émission de gaz à effet de serre, à condition toutefois, d'opérer cette dissociation à partir de sources d'énergie elles mêmes non émettrices de CO₂. Parmi les procédés envisageables, deux sont actuellement à l'étude, l'électrolyse et la dissociation de la molécule d'eau par cycles thermochimiques^[19].

1.2) Méthodes de purification de l'hydrogène

Comme vu précédemment, des co-produits gazeux tels que le monoxyde de carbone sont systématiquement mélangés à l'hydrogène. L'étape de purification est donc très importante pour produire l'hydrogène de haute qualité. Quatre procédés principaux sont à dénombrer. Il s'agit de l'adsorption par inversion de pression, le procédé cryogénique, la décomposition de l'eau ainsi que les procédés membranaires.

1.2.1) Purification par inversion de pression

Le procédé de purification par inversion de pression (PSA) est la méthode la plus utilisée dans l'industrie chimique^[31]. Cette technique exploite la tendance de certains composés gazeux à s'adsorber sur des solides placés dans des conditions de pressions élevées (entre 4 et 30 atmosphères). Les matériaux utilisés sont de type zéolite, charbon actif, gel de silice ou encore de l'alumine et sont disposés sous forme de lit de billes au travers duquel est injecté le gaz à purifier^[32]. Les impuretés contenues dans l'effluent sont adsorbées à la surface des billes lors de la mise sous pression alors que l'hydrogène circule librement. L'avantage majeur de ce type de procédé est la grande pureté du gaz produit (de l'ordre de 99,9%). L'hydrogène ainsi purifié est gardé sous pression afin de s'affranchir des coûts de recompression en vue de stockage. En revanche, l'efficacité de cette méthode diminue grandement si le taux d'impureté (généralement moins de 30%) dans l'alimentation est trop élevé.

1.2.2) Distillation cryogénique

Le procédé de purification par distillation cryogénique se base sur la différence de température d'ébullition des différents composants à traiter afin de les séparer. Le gaz de synthèse riche en hydrogène (qui passe de l'état solide à liquide à -253°C) est comprimé, la température diminue, les impuretés sont alors liquéfiées et séparées de l'hydrogène^[33]. La distillation cryogénique est le procédé le plus thermodynamiquement favorable à la séparation de gaz et qui amène à la plus grande pureté mais présente un coût de fonctionnement prohibitif.

1.2.3) Réacteurs membranaires

Des recherches considérables sont menées afin de développer des réacteurs pour la purification de l'hydrogène. Les membranes peuvent être définies comme une barrière physique permettant un transport sélectif de matière entre deux phases (Figure I.5). Elles sont utilisées dans de nombreuses applications, telles que la purification de l'eau (osmose inverse ou encore nanofiltration). Le liquide ou le gaz composé des réactifs à séparer est amené du côté alimentation de la membrane puis, les différentes espèces sont séparées en deux phases. Ces dernières se nomment rétentat pour les molécules ou particules ne passant pas au travers de la membrane et perméat pour celles qui le sont. Le rétentat et le perméat peuvent être les produits désirés en fonction du type de procédé ou de membrane utilisés^[34]. Dans notre étude, l'hydrogène se trouve être le perméat.

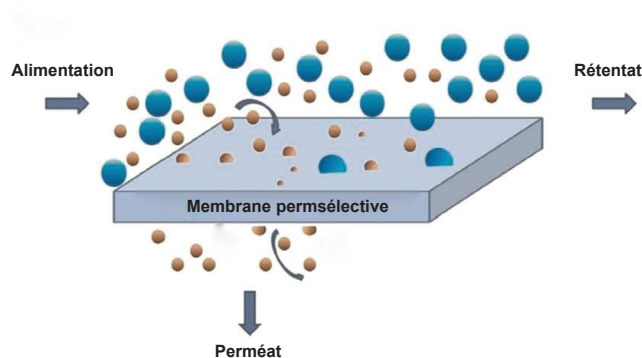


Figure I.5: Principe de séparation membranaire ^[35]

Contrairement aux procédés décrits précédemment qui permettent une bonne purification à l'échelle industrielle mais coûteux, très énergivores et difficile à mettre en œuvre; cette technique permet de réduire drastiquement la consommation d'énergie, de travailler en continu (production et purification d'hydrogène en une seule étape), de maîtriser plus

facilement les différentes étapes de la purification et ne requiert pas de changement de phase^[36]. De nombreux matériaux sont envisagés et étudiés pour la permselectivité hydrogène^[37-38]. Les mécanismes de transport au sein de ces membranes permselectives dépendent grandement de la texture, de la géométrie ainsi que du type de matériau utilisé et seront décrits dans la partie suivante. L'efficacité ainsi que les performances d'une membrane permselective est usuellement mesurée *via* deux indicateurs distincts. La perméance met en valeur la capacité d'une espèce chimique à traverser la membrane et la sélectivité est le révélateur de la capacité de membrane face à un mélange de gaz.

II) Membranes permselectives

Les mécanismes de séparation de l'hydrogène des coproduits issus des différentes réactions mises en œuvre lors de l'utilisation de réacteurs membranaires sont dépendants du type de matériaux utilisés^[39], de la texture (dense ou poreuse), de la taille, de la présence ou non de catalyseur ou encore de la géométrie de la membrane (plane, tubulaire, mono ou multicanale)^[40]. Plusieurs grandeurs rendent compte de la permselectivité des membranes. Tout d'abord, le flux de gaz s'exprime ainsi :

$$\text{Flux (J), } J = \frac{Q}{At} \quad (\text{I.2})$$

Q représentant la quantité de gaz transitant à travers la membrane de surface A pendant un temps t et exprimé en $(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$

La perméance d'une membrane est le rapport entre le flux de gaz et la différence de pression ΔP entre l'alimentation et le perméat.

$$\text{Perméance (P), } P = \frac{J}{\Delta P} \quad (\text{I.3})$$

La perméance est exprimée en $(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1})$. La capacité d'une membrane à séparer un mélange de deux espèces gazeuses « i » et « j » se nomme sélectivité ou facteur de séparation. Ce dernier est égal au rapport molaire des gaz i et j du côté perméat et rétentat:

$$\text{Sélectivité (S}_{ij}\text{) } S_{ij} = \frac{Y_{pi}/Y_{pj}}{Y_{ri}/Y_{rj}} \quad (\text{I.4})$$

Dans le cas de gaz purs, la sélectivité devient alors idéale et est alors définie via le rapport des perméabilités des deux espèces « i » et « j »:

$$\text{Sélectivité gaz purs (S}^0_{ij}\text{) } S^0_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (\text{I.5})$$

Une sélectivité importante entre deux gaz, implique une grande efficacité de la membrane et donc du procédé mais s'accompagne d'une baisse notable de la perméance à travers la barrière sélective.

Selon l'IUPAC^[41], une membrane est dite macroporeuse lorsque cette dernière présente un diamètre de pores supérieur à 50 nm et mésoporeuse pour des pores allant de 2 à 50 nm (Tableau I.1). La microporosité est quand à elle divisée en deux parties : la super microporosité pour des tailles de pores allant de 2 à 0,7 nm et l'ultra microporosité pour des diamètres inférieurs à 0,7 nm^[41].

Microporosité		Mésoporosité	Macroporosité
Ultra	Super		
< 2 nm		2 – 50 nm	> 50 nm
0,7 nm	0,7 – 2 nm		

Tableau I.1: Classification des tailles de pores selon l'IUPAC^[41]

Pour la séparation de l'hydrogène et des mono et dioxyde de carbone présentant des tailles de molécules respectivement de 0,29, 0,37 et 0,33 nm à partir du méthane, les membranes doivent donc être de type microporeuses ou ultra microporeuses voire « denses » afin d'être parfaitement efficaces^[42].

Comme le montre l'expression correspondant au flux de gaz au sein d'une membrane permselective (I.3), le débit de ce dernier est inversement proportionnel à l'épaisseur du matériau actif. Synthétiser une membrane entièrement dense limiterait donc grandement la quantité de gaz traité en proposant une haute sélectivité ainsi que de bonnes propriétés mécaniques.

Afin de conserver au maximum cette sélectivité tout en augmentant considérablement les flux gazeux, des revêtements, permettant de réduire la quantité de matière active, ont été réalisés sur supports poreux^[43-45].

Des différences d'architectures, de porosité, de structure et parfois de matériaux induisent des modifications importantes au niveau des mécanismes de transport de gaz au sein de la membrane. Le paragraphe suivant est donc dédié aux principaux mécanismes de transport dans les membranes denses et poreuses.

II.1) Mécanismes de séparation de gaz

II.1.1) Membranes denses: Mécanisme de dissolution-diffusion

Généralement, les matériaux denses ou ayant des pores de très petites tailles (ultra micropores) présentent de très bonnes sélectivités et donc des perméats de très hautes puretés mais en revanche les flux et les perméances sont faibles. La description du transport d'espèces

chimiques au sein de ces membranes (métalliques ou polymérique) est appelée « mécanisme de dissolution diffusion ». La force motrice de cette méthode de purification est la différence de pression partielle du gaz (à l'état atomique) entre l'alimentation et le perméat tout en faisant intervenir la solubilité et la mobilité des composants^[46]. La sélectivité de diffusion avantage l'espèce la plus petite alors qu'une séparation par solubilité favorisera l'espèce la plus condensable^[47].

II.1.2) Membranes poreuses

Concernant les membranes poreuses, quatre mécanismes de transports sont applicables à la séparation de gaz (Figure I.6).

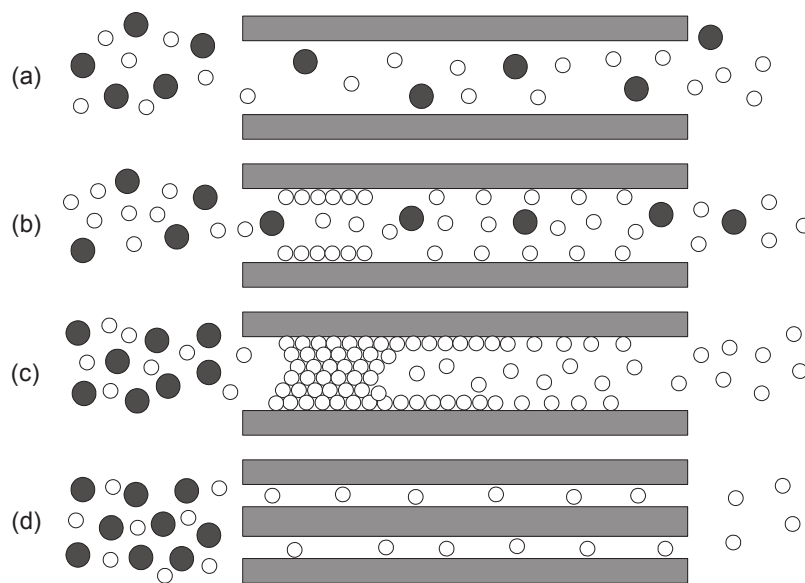


Figure I.6: Mécanismes de transport pour des membranes poreuses: (a) Diffusion de Knudsen, (b) Diffusion surfacique, (c) Condensation capillaire, (d) Tamisage moléculaire^[48]

Les régimes de flux visqueux et de diffusion régissent le transport dans des macropores.

II.1.2.1) Diffusion Knudsen

Cette diffusion intervient lorsque le libre parcours moyen des molécules à traiter est supérieur à la taille du diamètre des pores de la membrane (Figure I.6 a). L'interaction entre les molécules et les murs des pores est alors plus importante que les interactions intermoléculaires. Le nombre de Knudsen noté K_n est un paramètre caractéristique d'un élément de séparation défini comme le ratio des libres parcours moyen des différents composants^[46]. Il est représenté par le rapport du libre parcours moyen (λ) des molécules et du rayon des pores (d_p), un nombre de Knudsen faible signifie un diamètre de pores élevé.

$$K_n = \frac{\lambda}{d_p} \quad (I.6)$$

Si ce dernier est très inférieur à l'unité, le transport est dominé par le flux visqueux et le phénomène mis en jeu implique un nombre de percussions intermoléculaires bien supérieur aux percussions entre les molécules et les parois. Le transport est non sélectif et n'entraîne aucune séparation entre les différentes espèces chimiques.

Un nombre de Knudsen très supérieur à 1 signifie que le libre parcours moyen des molécules gazeuses est nettement plus élevé que la taille du diamètre des pores et donc que les interactions parois-molécules sont plus importantes que celles intermoléculaires. Il en résulte donc une sélectivité entre les différentes espèces gazeuses et donc seules les molécules de plus faibles tailles traversent la membrane via la diffusion Knudsen^[49].

La perméance est quant à elle exprimée :

$$P_k = \frac{\varepsilon d_p}{\tau L} \left(\frac{8}{9\pi MRT} \right)^{1/2} \quad (I.7)$$

ε représente la porosité de la membrane, d_p le diamètre des pores, τ la tortuosité, L l'épaisseur de la membrane, R la constante des gaz parfaits et M la masse molaire du gaz diffusant au sein de la membrane.

Le moteur de la diffusion Knudsen est la différence de pression partielle du gaz. Ce type de procédé peut s'appliquer à la séparation de gaz présentant de grandes différences de masses molaires.

II.1.2.2) Diffusion surfacique

Ce mécanisme de transport (Figure I.6 b) peut s'appliquer à des matériaux ayant un diamètre de pores aux alentours de la dizaine de nanomètres. Les molécules de gaz s'adsorbent à la surface de la membrane et migrent ainsi le long des parois^[50].

La concentration de l'espèce adsorbée dépend de plusieurs paramètres tels que la pression, la température et la nature du matériau membranaire. Ce type de procédé implique des tailles de pores à la limite de la microporosité et le maintien d'une température opératoire inférieure à 300°C^[51].

Le mécanisme par diffusion surfacique est quantifié par le modèle Random Walk basé sur la loi de Fick. La perméance s'exprime donc :

$$P_s = \frac{2\varepsilon D_s}{\tau_r A_0 l N} \frac{\delta_{x_s}}{\delta_p} \quad (I.8)$$

D_s est le coefficient de diffusion surfacique ($m^2.s^{-1}$), δ_{x_s} est le pourcentage de surface occupée, A_0 est la surface occupée par molécule ($m^2.molécule^{-1}$), N le nombre d'Avogadro ($6,023.10^{23}$ molécules.mol⁻¹), δ_p la variation de pression (Pa).

II.1.2.3) Condensation capillaire

Le phénomène de condensation capillaire (Figure I.6 c) se produit dans des circonstances très spécifiques lorsque les molécules de gaz diffusantes se condensent spécifiquement dans des mésopores (2 à 50 nm).

Dans ces systèmes poreux et à une température inférieure à la température critique de diffusion du gaz, l'augmentation de la pression entraîne une adsorption multi-couches jusqu'à ce que tous les pores soient remplis (état liquide)^[52].

La condensation capillaire se produit en-dessous de la pression de vapeur de saturation, P_{sat} , du liquide pur. Si les pores sont complètement remplis, seules les espèces solubles dans le condensat peuvent traverser la membrane. Les flux, les perméances ainsi que les sélectivités sont généralement élevés mais la limite de cette méthode est l'alimentation en composant condensable.

II.1.2.4) Tamisage moléculaire microporeux

Avec des diamètres de pores suffisamment faibles, les mélanges de gaz peuvent être traités et séparés via tamisage moléculaire (Figure I.6 d) basé sur la différence de diamètre cinétique. Seules les molécules dont la taille est inférieure au diamètre du pore pourront passer la barrière que représente la membrane^[53].

Des membranes microporeuses céramiques sont utilisées. Les matériaux qui la composent sont non cristallins pour éviter les phénomènes de chemin de diffusion (blocage des molécules de mono et dioxyde de carbone (respectivement 0,37 et 0,33 nm) sans retenir la molécule de dihydrogène (0,29 nm)). Cette faible différence de diamètre des molécules à séparer, nécessite une phase active parfaitement mise en forme et exempte de tous défauts (fissures, trous...). Ce type de transport moléculaire présente l'avantage d'être thermiquement activé en fonction des matériaux utilisés. En effet, certaines membranes présentent la capacité d'augmenter la sélectivité avec la température^[54].

La perméance pour ce type de transport s'écrit alors :

$$P_{tm} = P_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (I.9)$$

P_0 un facteur pré-exponentiel, E_a l'énergies d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

II.2) Types et compositions des membranes permselectives à l'hydrogène

Les membranes utilisées lors de la purification de l'hydrogène peuvent être classées selon plusieurs critères : texture comme nous l'avons vu précédemment, composition ou encore leur géométrie. Dans cette partie, nous allons balayer le spectre organique-inorganique des membranes permselectives à l'hydrogène.

II.2.1) Membranes polymériques

Les procédés de purification de l'hydrogène basés sur l'utilisation de membranes polymériques s'effectuent à l'aide de mélange de gaz contenant de l'azote, du monoxyde de carbone ainsi que des hydrocarbures^[55]. Les membranes de ce type comme les systèmes UOP Polysep ou Monsanto PRISM sont couramment utilisées pour la purification de l'hydrogène issus de du raffinage du pétrole^[56]. Ce type de membranes, relativement peu couteux et facile à produire en comparaison des membranes inorganiques, est généralement utilisé pour des températures opératoires limitées aux alentours de 100°C^[57]. Par conséquent, ces membranes polymériques, généralement de type dense, opèrent soit en dessous de la température de transition vitreuse du polymère soit aux alentours de la température de transition vitreuse.

Les inconvénients principaux de ces matériaux sont leur faible résistance mécanique, une haute sensibilité au gonflement et à la compaction ainsi qu'une faible résistance aux composés tels que les acides de Bronsted ou encore le dioxyde de carbone.

Les matériaux utilisés sont de type polysulfone, polystyrene, polyméthylméthacrylate ou encore polyfluorovinylidène. Par exemple, les polysulfones tels que le « Nafion », le polybenzimidazole sulfoné ou encore le polyethylether cétone revêtus par une couche de composé hydraté sont très étudiés^[58]. Bien que les membranes Nafion soient réputées pour leur stabilité, ces dernières montrent leurs limites dans le domaine de la purification de l'hydrogène en raison de la température de transition vitreuse proches de 105°C^[58,59].

II.2.2) Membranes métalliques

Ces membranes, particulièrement pour le palladium et ses alliages, sont utilisées pour produire un hydrogène de très haute pureté^[60]. L'hydrogène étant transporté exclusivement à l'état dissocié à travers le métal, ce type de membrane est sélectif à presque 100%.

Les matériaux métalliques adaptés à la purification de l'hydrogène par procédés membranaires doivent présenter de hautes perméabilités, solubilités^[61] et diffusivités à ce

gaz^[61], tout en étant très stables à haute température^[62]. Le transport de l'hydrogène est fonction de la structure, des défauts (lacunes, dislocations) ainsi que la réactivité vis à vis de l'hydrogène.

Ces membranes sont constituées soit de métaux purs (Pd, V, Ta, Nb, ...), soit d'alliages binaires (Pd/Cu, Pd/Ag, ...) ^[63,64] ou plus complexes.

Afin de produire un hydrogène à moindre coût avec cette technologie il est nécessaire de réduire la quantité de palladium utilisée, notamment en déposant des films de palladium^[43] sur support poreux (augmentation du flux tout en réduisant les coûts)^[44,45,65].

L'un des problèmes majeurs de ces membranes métalliques à base de palladium est la difficulté à produire une couche active suffisamment fine ($\sim 1\mu\text{m}$) et exempte de défauts. De plus, ces matériaux subissent une transition de phase aux alentours des 300°C en présence d'hydrogène conduisant à une augmentation de la taille du réseau cristallin par absorption d'hydrogène, entraînant la fragilisation de la structure menant à des déformations et fissurations^[66-68]. Ils sont également sensibles à l'empoisonnement par une large gamme de composés chimiques allant du sulfure d'hydrogène au monoxyde de carbone.

Des composites ont été développés pour répondre à cette problématique (Ag ou Cu)^[53,69].

II.2.3) Membranes carbonées

Les membranes carbonées peuvent être préparées selon différentes stratégies, supportées ou non. Les performances de ces matériaux mésoporeux dépendent de l'épaisseur de matière active, la taille des pores ainsi que la quantité de défauts présents. Elles sont soit employées comme tamis moléculaires (taille de pores $> 0.4\text{ nm}$ (MSCM))^[70] soit en adsorption sélectives (taille de pores comprise entre 0.5 et 0.7 nm (ASCM)). Ces deux types de dispositifs permettent la séparation de l'hydrogène et de plus grosses molécules telles que l'azote ou encore le dioxyde de carbone avec des perméances de l'ordre de $10^{-8}\text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ légèrement supérieures qu'aux membranes à base de silice^[71].

Les inconvénients majeurs de ce type de membrane sont leur grande sensibilité en présence d'une atmosphère oxydante, leur coût élevé ainsi que leur faible tenue mécanique^[71].

De manière générale, ces membranes sont préparées via la pyrolyse de films polymériques déposés sur un substrat macroporeux sous atmosphère inerte de 500 à 900°C^[72].

Celles préparées à l'aide de polyimide^[73] ont montré une sélectivité entre l'hydrogène et le monoxyde de carbone aux alentours de 1000 à 50°C^[74]. Récemment, l'utilisation de

matériaux à base de graphène tels que l'oxyde de graphène ont suscité l'intérêt de part leur caractéristiques intrinsèques^[35,75]. En effet, ces derniers présentent une très faible épaisseur (quasi mono-atomique) entraînant une hausse de la perméance, tout en conservant de très bonnes sélectivités de l'ordre de 3400 et 900 pour respectivement l'hydrogène par rapport au dioxyde de carbone et l'hydrogène par rapport à l'azote^[70].

II.2.4) Membranes inorganiques

Le flux gazeux est ici directement proportionnel à la différence de pression et ce type de matériaux présente l'avantage de fonctionner à plus hautes températures et pressions^[76].

II.2.4.1) Membrane à base silice

Ces membranes présentent un intérêt pour la purification de l'hydrogène issu du vaporéformage du méthane, car les pores ont des diamètres de l'ordre de 0.3 nm. Ces dernières présentent des sélectivités de $\sim 10\,000$ ^[77] pour un mélange hydrogène/azote et des perméances de l'ordre de $10^{-9} - 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pour des températures avoisinant les 500°C.

Ces faibles valeurs de flux gazeux ont amené les chercheurs à élaborer des matériaux supportés par des substrats poreux pour réduire l'épaisseur^[78] de la couche séparatrice et augmenter considérablement les perméances, comme dans le cas des membranes métalliques. Les substrats macroporeux les plus utilisés sont généralement en alumine α au préalable revêtue par de l'alumine γ mésoporeuse afin de maximiser l'adhérence de la silice et d'éviter la percolation de matière active au sein du support. Cependant, l'un des inconvénients majeurs de ce type de membrane est leur réactivité (ex : rupture des liaisons Si-O-Si au profit de groupements Si-OH en présence de vapeur d'eau)^[79]. Afin d'augmenter cette stabilité vis à vis de la vapeur d'eau à haute température, des matériaux multi-phasiques^[80] ou multi-éléments^[81-84] sont élaborés. Les voies d'élaboration les plus couramment utilisées sont typiquement les procédé sol gel^[85] et CVD^[86,87].

II.2.4.2) Membranes zéolithes

Les membranes zéolithes sont microporeuses et possèdent de bonnes stabilités mécaniques et chimiques^[88].

Il s'agit principalement d'alumino-silicates cristallins microporeux présentant un enchainement tétraédrique tridimensionnel de formule $M_x/n (\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y z\text{H}_2\text{O}$ où n est le nombre de valence du cation M et $x=y$ le nombre total de tétraèdres par maille élémentaire.

Les cations métalliques mono ou divalents assurent l'électroneutralité de la structure. Les principaux types utilisés dans le cadre de la purification de l'hydrogène sont la faujasite (FAU), la mordénite (MOR), la zéolithe A (LTA) et la ZSM-5 (MFI) (Figure I.7). Elles présentent des diamètres de pores de l'ordre du dixième de nanomètre et sont parfaitement adaptées aux procédés de purification basés sur le tamisage moléculaire^[89]. La zéolithe MFI est la plus utilisée pour la séparation gazeuse car ses diamètres de pores sont bien contrôlés, ses canaux sont interconnectés et il n'y a pas d'espaces interparticulaires^[88].

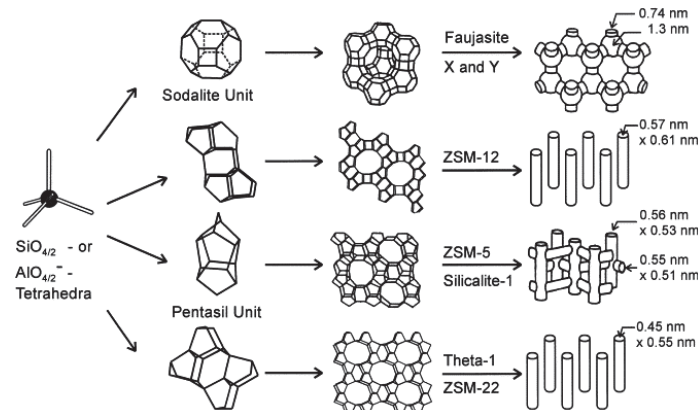


Figure I.7: Structures poreuses de différentes zéolithes^[90]

Elles sont généralement synthétisées par voie hydrothermale en utilisant l'hydroxyle de tétrapropyle ammonium ou encore le tétrahydroxysilane^[89]. Les mécanismes de perméation gazeuse au sein d'une membrane zéolithe dépendent de la capacité d'adsorption^[91].

Les molécules non adsorbées sont directement évacuées par la structure poreuse alors que, le transport d'espèces chimiques adsorbées est régi par l'adsorption et/ou la diffusion activée.

L'augmentation du flux d'hydrogène peut être envisagée par l'élaboration d'une couche de zéolithe de faible épaisseur déposée sur un support d'alumine préalablement revêtu par une couche de silicalite^[89].

II.2.4.3) Membranes céramiques

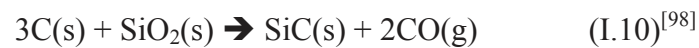
Les membranes céramiques sont constitués de composés de type oxyde, carbure, nitrure, oxycarbure^[92], carbonitrure^[42], boro-carbure ou encore boro-carbonitrure^[93], sous forme de films minces supportés. Les supports sont majoritairement composés d' α -Al₂O₃ pour la partie macroporeuse alors que les couches intermédiaires, phase mésoporeuse, sont en γ -Al₂O₃. Les phases actives sont déposées sur des supports de géométries planes ou tubulaires afin de maximiser les flux de gaz traités^[94-96]. Les membranes céramiques sont intéressantes en raison de leur grande stabilité à haute température et sous atmosphère humide (typique du procédé

de « Water Gas Shift »). Ces céramiques réfractaires se déclinent sous formes généralement d'oxydes comme démontré avec l'exemple de l'alumine ci-dessus mais pour de telles applications, **les céramiques de type non-oxyde comme le carbure de silicium** pourraient s'avérer particulièrement adaptées aux conditions « sévères » de séparation de l'hydrogène par les procédés décrits précédemment. Le carbure de silicium est décrit ci-dessous.

III) Les membranes à base de carbure de silicium

III.1) Le carbure de silicium

Le carbure de silicium (SiC) est une céramique de type non-oxyde très importante qui a diverses applications industrielles. Il possède des propriétés mécaniques, chimiques et thermiques très intéressantes pour des applications sous sollicitation, en milieux acide-base et en température. Nous le développerons ci-dessous. Le SiC a été découvert par Johan Berzélius en 1824 lors d'une tentative de synthèse de diamant par réaction entre du carbone et de la silice^[97]. Ce matériau est aussi connu sous le nom de moissanite en hommage au prix Nobel Ferdinand Henri Moissan qui le découvrit à l'état naturel dans une météorite tombée en Arizona en 1905.



Le carbure de silicium est une exception dans le monde des matériaux céramiques en raison du nombre très important de poly-types cristallographiques (plus de 170). Les deux structures principales sont la phase β (ou 3C-SiC) présentant une phase cubique et la phase α (ou nH-SiC) hexagonale. Ces structures, qu'elles soient hexagonale ou cubique sont issues d'un empilement de tétraèdres (formés de quatre atomes de silicium et un atome de carbone)^[99] (Figure I.8).

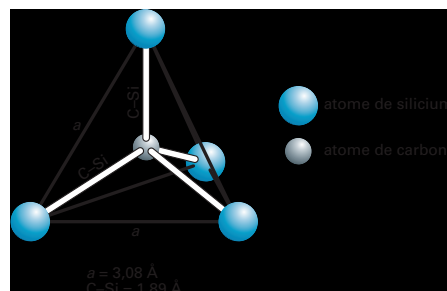


Figure I.8: Tétraèdre carbone et silicium^[99]

La superposition d'un plan compact d'atomes de silicium et de carbone est alors appelée bicouche. Ces dernières peuvent être empilées suivant différentes directions afin de conduire à des poly-types différents (Figure I.9)^[100].

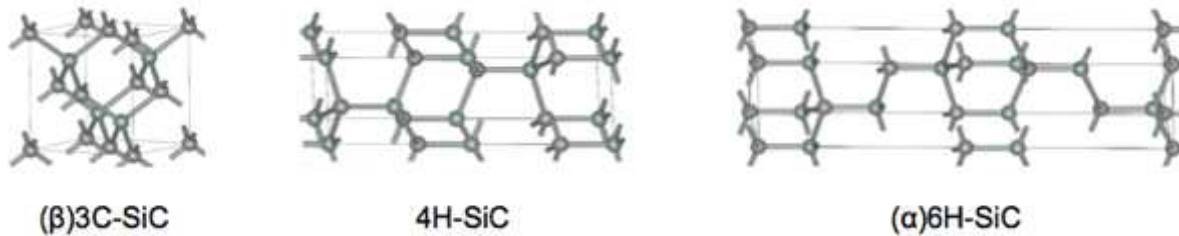


Figure I.9: Différentes structures cristallines de carbure de silicium et leur notation de Ramsdell^[100]

Les propriétés physiques ainsi que les applications sont différentes selon la structure cristalline du SiC. Ce composé présente une bonne conduction thermique principalement due à la présence de défauts dans la microstructure.

Le carbure de silicium est un des matériaux les plus durs existant sur Terre. Il présente un module d'Young de 382 GN/m^2 pour un SiC cubique (3C) et 402 GN/m^2 pour sa forme hexagonale (6H). Sur l'échelle de Mohs (1 pour le talc et 10 pour le diamant), sa valeur quasiment égale à 10, entre le diamant et le rubis, est comparable au nitrure de bore cubique. Il présente également un coefficient d'expansion linéaire inférieur de moitié à celui de l'acier, et une faible densité entraînant une excellente résistance à l'usure^[101,102]. Il présente également une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion après formation d'une couche de passivation de silice à sa surface. Il a un caractère semi-conducteur. Toutefois, il a une faible ténacité ainsi qu'un caractère fragile comme toute céramique.

Dû à ses nombreuses propriétés, le carbure de silicium possède un grand champ d'applications. La plus connue et développée est l'utilisation en tant qu'abrasifs ou objets de découpe (β -SiC). Sa grande dureté ainsi que sa faible masse volumique en font un candidat idéal pour l'incorporation dans des vêtements de protection composites pour des applications militaires^[103]. Le carbure de silicium peut également être employé comme semi-conducteur (dopée n ou p). Lorsque ce dopage à l'azote, à l'aluminium ou bore est conséquent, une conductivité de type métallique peut être observée^[104]. Un caractère supraconducteur a également été démontré pour des structures de type 3C-SiC : Al, 3C-SiC : B, 6H-SiC : B à une température de 1.5°K ^[105]. Le carbure de silicium peut également être utilisé dans le cadre de l'élaboration de diodes. Ce phénomène d'électroluminescence, découvert dès 1907 a permis

d'élaborer des diodes jaunes dans les années 70 (3C-SiC) et bleues dans les années 80 (6H-SiC)^[106,107]. Il est utilisé pour créer des disques de freins céramiques hautes performances capables de supporter des températures opératoires très élevées^[108] et rentre également dans le cadre de l'élaboration de filtre à particules que l'on peut assimiler à une membrane pour les moteurs Diesel^[109,110]. Les membranes à base de carbure de silicium font l'objet du paragraphe suivant.

Le SiC peut être utilisé dans de nombreux procédés membranaires comme la séparation de gaz (filtres à particules) et le traitement de l'eau. Dans ce cas, différentes porosités sont élaborées.

III.2) Les membranes SiC macroporeuses : le filtre à particules comme exemple-type

Le filtre à particules est un des éléments clés dans la conception des véhicules Diesel en réduisant la quantité de particules fines émises lors de la combustion du carburant. Différentes mises en forme (mousses, fibres ou encore nid d'abeille) ont été étudiées. Un filtre doit être régénéré et son nettoyage dépendra de l'application (régénération in-situ ou manuelle). Le filtre de type Wall-Flow^[111] est le plus répandu car il présente de très bonnes capacités de filtration, une faible perte de charge et la possibilité de régénération in-situ (Figure I.10).

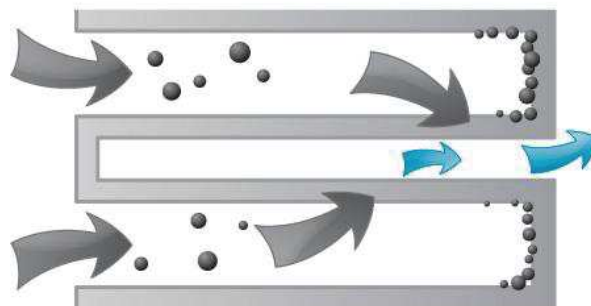


Figure I.10: Filtre à particules de type Wall-Flow (Saint-Gobain)^[112]

Il s'agit de forcer les gaz à traverser une paroi poreuse afin de retenir les particules solides. Il présente une structure en nid d'abeille dont les canaux sont bouchés en quinconce afin de créer un chemin de filtration et d'obtenir une surface spécifique très importante. Pour un filtre non catalytique, la porosité se situe aux alentours des 50% avec une taille des pores de 10 microns^[113].

La cordiérite fut l'un des premiers matériaux utilisés pour ce type systèmes mais ses faibles caractéristiques mécaniques ainsi que sa réactivité vis à vis de certains composés (notamment

les oxydes) présents dans les gaz à traiter ont conduit les chercheurs à se tourner vers un autre matériau : le carbure de silicium^[111]. Le SiC, fritté à haute température, est beaucoup plus résistant aux conditions chimiques et de hautes températures. Afin d'éviter la fissuration ainsi que l'apparition de défauts, les filtres à particules peuvent être constitués de modules pour compenser les mouvements du matériau. Ces filtres à particules ne sont pas les seuls exemples de matériaux commerciaux à base de carbure de silicium. En effet des fibres Nicalon ont été élaborées grâce à la mise en œuvre de la voie dite des polymères précéramiques. L'application majeure de ce type de matériaux est l'utilisation en tant que renforts de matrices pour l'élaboration de composites.

III.3) Autres membranes SiC macroporeuses

Afin d'améliorer les techniques de production de l'hydrogène, les scientifiques ont développé une membrane composée uniquement de carbure de silicium. Des supports tubulaires macroporeux ont été mis au point par métallurgie des poudres (mélange de SiC, d'un liant et d'un agent de frittage à haute température de type alumine^[114,115] ou carbure de bore^[116]). Les tubes ainsi mis au point se révèlent hautement poreux (entre 40 et 45%) avec des tailles de pore d'environ 200 nm et présentent des perméances comprises entre 10^{-5} et $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ainsi que de bonnes résistances chimiques et physiques^[114]. Suivant les conditions d'élaboration (agents de frittage, traitement thermique, ...), la taille des pores ou encore les performances de séparation de gaz peuvent être modulées^[114,116-119].

III.3.1) Elaboration de supports plans macroporeux ou mousses SiC.

Différents supports macroporeux peuvent être synthétisés (géométries, mise en forme, taille des pores, ...). Il est ainsi possible d'élaborer des substrats de type nid d'abeille, des mousses présentant une porosité interconnectée ou encore une porosité hiérarchisée^[120]. Il faut bien entendu distinguer deux types de porosités. La porosité ouverte sera nécessaire dans toute application membranaire en raison de son accessibilité à l'effluent à traiter et la porosité fermée, non accessible, qui sera un atout supplémentaire lorsqu'il s'agira d'alléger au maximum une structure^[121] dense ou poreuse. Ces mousses ou matériaux poreux peuvent être élaborés selon divers procédés qui sont le frittage partiel, la méthode de réplique, l'utilisation de charges sacrificielles, la méthode de liantage ou encore la méthode directe^[122,123].

III.3.1.1) Technique du frittage partiel

La technique dite du frittage partiel est la méthode d'élaboration de carbure de silicium macroporeux la plus simple et la plus répandue. Les porosités et tailles de pores peuvent être ajustées et contrôlées. Afin d'obtenir une céramique poreuse il est nécessaire de ne pas mener le processus de frittage et de création de joints de grains jusqu'à son terme afin de ne pas densifier complètement le matériau. Les frittages en phase liquide basse température ainsi que l'utilisation de poudres multimodales, généralement, submicrométriques^[124] et micrométriques^[125], mettent en jeu l'utilisation d'agents de frittages ou d'additifs pour contrôler le comportement des grains lors du traitement thermique^[126]. Ces agents de frittage sont généralement le carbure de bore, l'alumine, un mélange alumine/oxyde d'yttrium^[127] ou encore d'yttrium aluminium garnet^[125].

III.3.1.2) Méthode de réplique

La méthode de réplique est basée sur l'élaboration d'une réplique d'une mousse originelle servant de négatif et présentant une structure poreuse désirée. Les matériaux sont préparés par imprégnation de mousses polymères par une suspension de SiC^[128-132], par la méthode de Chemical Vapor Deposition^[133], par imprégnation de mousses de carbone^[134] ou encore dérivée du bois naturel^[135] par des sources de silicium.

III.3.1.3) Méthode des charges sacrificielles

La méthode des charges sacrificielles est la plus utilisée pour l'élaboration de substrats macroporeux. Elle consiste à réaliser un mélange homogène de poudre ou de précurseur de carbure de silicium puis à le mettre en forme. Les poudres utilisées peuvent être de type β -SiC ou un mélange α -SiC et β -SiC afin de mieux contrôler les propriétés après traitement thermique^[136]. Concernant les charges sacrificielles organiques, elles se présentent généralement sous la forme de micro-billes dispersées dans la poudre céramique^[137,138]. Des charges sacrificielles organiques naturelles telles que de la cire^[139] ou encore de la dextrine^[140] ont été utilisées. Cette méthode des charges sacrificielles se révèle particulièrement bien adaptée à la voie dite des polymères précéramiques^[141]. En effet une fois le polymère précéramique réticulé et solidifié, il est mélangé aux créateurs de porosité puis pressé à chaud à cause du caractère fusible de ces derniers. La dernière étape, classiquement, est une pyrolyse sous atmosphère contrôlée afin de d'obtenir la céramique et d'éliminer tous les composés organiques. Ce genre de matériau a ainsi été élaboré *via*

l'utilisation d'un polymère commercial nommé allylhydriodopolycarbosilane mélangé à des microbilles de polymère^[141-143].

III.3.1.4) Méthode de moussage direct par gaz ou agents moussants

La voie de moussage direct consiste à faire buller un gaz dans une suspension ou dans une solution de précurseurs. Des agents moussants peuvent également être introduits afin de créer une porosité à la suite d'un traitement thermique. Ces mousses peuvent être élaborées à partir de précurseurs de SiC par introduction de tensio-actifs ainsi que de viscosants^[144,145], d'agents moussant (l'azodicarbonamide) ou des produits volatils^[145]. Les tailles de pores obtenues par ce genre de procédé sont comprises entre 2 et 10 microns ainsi que 200 et 600 microns pour des porosité allant de 59 à 95%^[123].

La technique de moussage direct est une méthode simple et rapide permettant de préparer des mousses à porosité interconnectée avec de grande taille des pores. Les supports macroporeux ainsi obtenus présentent une structure sans défauts ainsi que de bonnes propriétés mécaniques et restent principalement basée sur l'utilisation de polycarbosilanes.

Afin d'assurer une bonne perméabilité à l'hydrogène, des membranes microporeuses sont indispensables. Elles font l'objet du paragraphe ci-dessous.

III.4) Les membranes SiC microporeuses

Les membranes SiC microporeuses sont supportées. Les substrats sont généralement de type tubulaire et macroporeux et l'ensemble présente ainsi un caractère asymétrique ainsi qu'une porosité hiérarchisée. Le tube est fait dans la plupart des cas d'alumine alpha et présente de très gros diamètres de pores (de l'ordre de la dizaine de microns). Il est revêtu de plusieurs couches (α -Al₂O₃), ramenant la porosité dans les domaines macro-mésoporeux (Figure I.11).

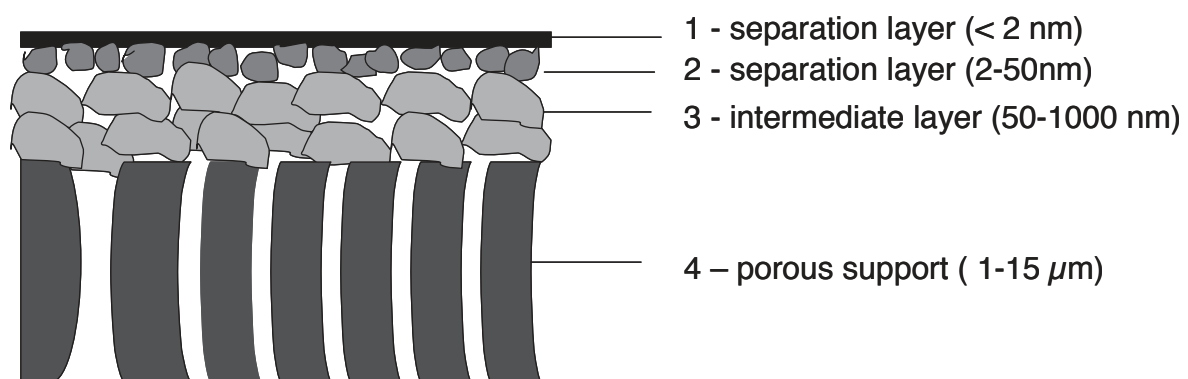


Figure I.11: Schéma d'une membrane céramique poreuse asymétrique^[146]

Le lien entre le support macroporeux et la couche sélective en charge de la séparation ultramicroporeuse (en dessous de 0.7 nm) ou dense pour la purification de l'hydrogène se fait au moyen d'une couche mésoporeuse. Elle permet d'atténuer les effets de surface du support (rugosité) et l'infiltration de ce dernier lors du dépôt de la couche sélective^[146] (Figure I.11, Figure I.12).

Un dernier film, mésoporeux (Figure I.12)(α -Al₂O₃ ou γ -Al₂O₃) est déposé sur cette macroporosité^[147,148]. Ce substrat est ensuite revêtu par du carbure de silicium microporeux qui sera la phase active de séparation du dispositif.

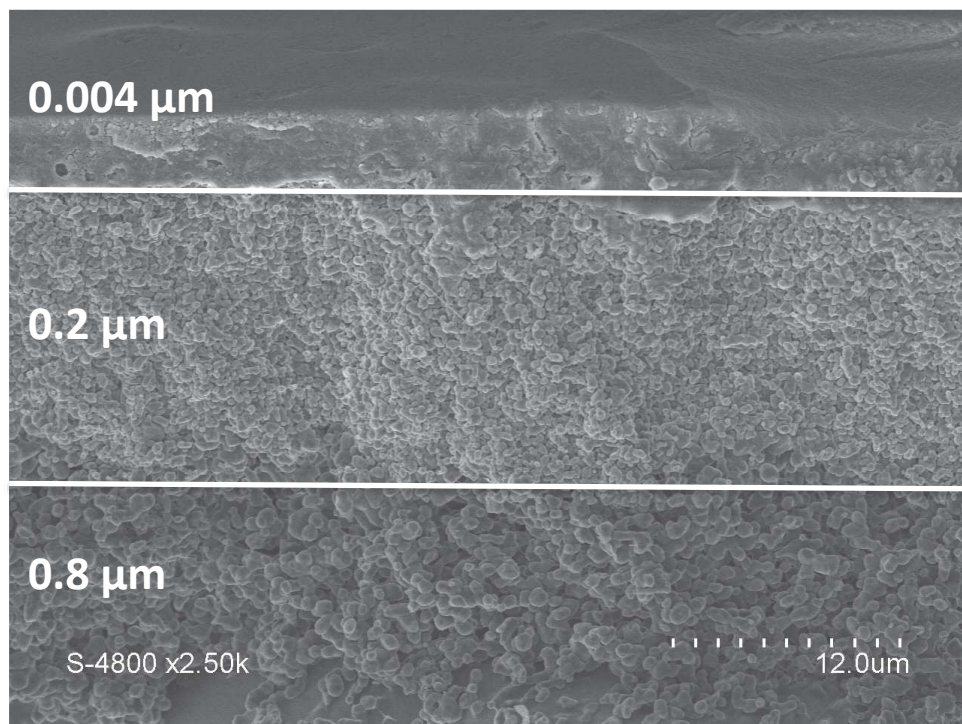


Figure I.12: Membrane tubulaire alumine alpha présentant une couche mésoporeuse

Les deux techniques d'élaboration de membranes SiC microporeuses sont la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (« Chemical Vapor Deposition », CVD) ou infiltration en phase vapeur (« Chemical Vapor Infiltration », CVI) et la voie dite des polymères précéramiques (« Polymer-Derived Ceramics », PDCs).

III.4.1) Membranes en carbure de silicium élaborées par CVD/CVI

Les membranes SiC microporeuses ont été préparés par CVI en utilisant du dichlorosilane sur alumine. Une perméance de $1.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ainsi qu'une sélectivité légèrement inférieure à la sélectivité Knudsen (3,36 pour 3,74) ont été observées^[149]. Des membranes SiC ont également été synthétisées grâce à l'utilisation de tri-isopropylsilane (TPS) sur des tubes macroporeux. Ces dernières présentent des facteurs de séparation légèrement supérieur à la

valeur Knudsen mais décroissent rapidement avec la température (de 5 à 2.5 pour un passage de 200 à 400°C)^[150]. Un important travail sur les paramètres de mise en forme, de traitement thermique ainsi que l'introduction d'une couche mésoporeuse ont permis d'augmenter le facteur de séparation entre l'hélium et l'azote de 4 à 100 pour une très bonne stabilité thermique dans le temps. La température de traitement post-dépôt peut être réduite par la modification du précurseur de départ comme avec le 1,3 disilabutane permettant de passer de 1000 aux alentours de 750°C^[151]. Pour ce type de précurseurs, des paramètres opératoires tels que le nombre de cycle de dépôts et leur durée ont été modifiés. Il en résulte une membrane sans défauts avec une perméance à l'hélium de $3.510^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pour un facteur de séparation hélium azote de 55 à 500°C se dégradant pour une quinzaine d'heures^[152].

Un homologue du carbure de silicium étudié est le carbonitride de silicium. Des membranes de type $\alpha\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ ont ainsi été mises au point pour de la séparation d'hélium à haute température puis pour la purification de l'hydrogène sous forme de films minces via le procédé de Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) à partir de précurseur commercial de type hexaméthylidisilazane^[153]. L'avantage principal de cette technique est un temps de dépôt relativement court et à basse température. Les structures et comportements de ces matériaux peuvent être modulés suivant les conditions opératoires. Dans des conditions douces, les couches de matière active vont avoir un comportement de type polymérique alors qu'un comportement de type céramique inorganique est attendu pour des conditions plus dures^[153,154]. Ces dispositifs de séparation présentent des perméances de l'ordre de $5.10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ainsi qu'une sélectivité hydrogène/azote de 170 à 300°C. Les grandes résistances chimiques et physiques font de ces membranes des candidats intéressants pour la purification de l'hydrogène.

III.4.2) Membranes en carbure de silicium élaborées par la voie PDCs

L'intérêt de ce type de procédé pour produire des matériaux de types non-oxydes est leur température d'élaboration plus basse que les synthèses « conventionnelles ». Cependant, l'inconvénient est la nécessité de travailler en atmosphère contrôlée jusqu'à la conversion totale du polymère en céramique. De nombreuses géométries peuvent être élaborées et ce pour divers matériaux en faisant simplement varier le type de précurseur initial. Les premières membranes SiC élaborées n'étaient pas uniquement constituées de carbure de silicium^[155,156] mais aussi d'oxycarbure de silicium^[147,157,158]. Cette incorporation d'oxygène au sein de la céramique provient d'une composition de l'atmosphère peu maîtrisée. De nombreuses méthodes ont été développées afin d'obtenir un carbure de silicium contenant un très faible

taux d'oxygène et présentant un rapport molaire Si :C proche de l'unité visant aussi à augmenter le rendement céramique^[159,160].

Les performances de ces membranes peuvent être améliorées par addition d'un élément (B, Al, C, Si, ...) ^[161,162] dans les chaînes polymériques. Cette insertion diminue la perte de masse et le retrait volumique lors de la conversion du polymère en céramique. Les résistances thermiques^[163,164] et chimiques^[165] sont augmentées et les propriétés mécaniques^[166] influençant la cristallisation vers 1700°C modifiées. Le mécanisme responsable met en jeu la création de ponts C-B-C ou N-B-N. L'élément est introduit à l'état moléculaire par réaction avec un monomère ou polymère précéramique (polycarbosilazane, polyborosilazane, borazine, polysilazane, ...) ^[95].

L'incorporation de bore peut être effectuée par réaction entre le dichlorométhylvinylsilane et le diméthylsulfure de borane ou encore entre le trisdichlorométhylsilyléthylborane et la méthylamine. L'insertion peut être réalisée par hydroboration de polymères précéramiques tels que le Kion HTT 1800 ou le ceraset PSZ20 avec le diméthylsulfure de borane facilitant ainsi l'élaboration de ces céramiques. Les bonnes résistances au fluage, thermique et la structure amorphe à haute température couplées à des caractéristiques rhéologiques adaptées de ces polymères ont permis d'élaborer des fibres, des composites, des membranes microporeuses, des matériaux denses ou mésoporeux ainsi que des mousses macroporeuses.

Des membranes microporeuses SiBCN ont été élaborées par hydroboration du 1,3,5-trivinyl-1,3,5-triméthylcyclotrisilazane avec du diméthylsulfure de borane (Figure I.13). Ce type de polymère présente un rendement céramique de 65% pour une conversion à 1000°C et une stabilité thermique jusqu'à plus de 1800°C sous atmosphère inerte et 1400°C sous air^[96].

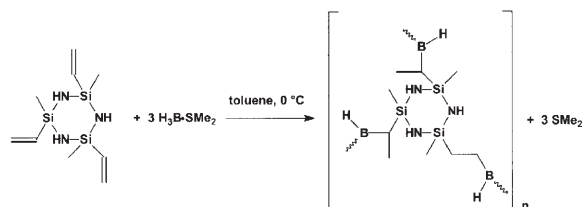
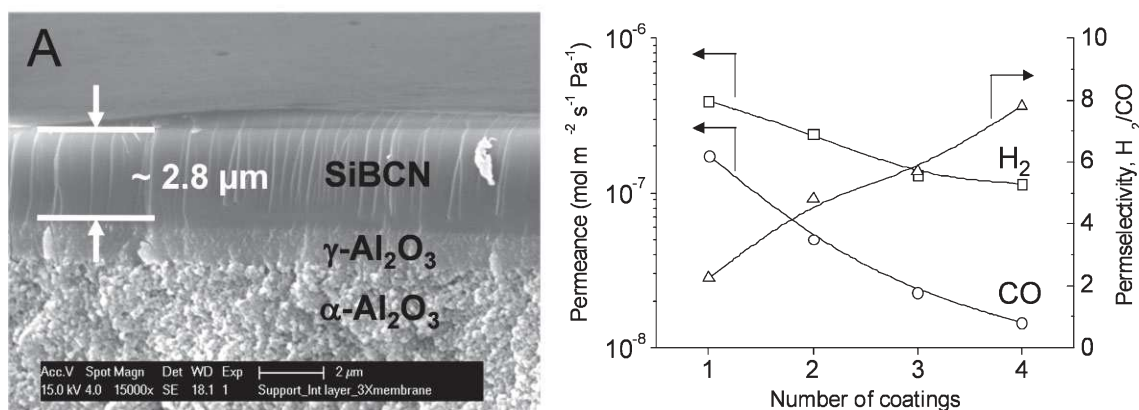


Figure I.13: Hydroboration d'un polysilazane pour l'élaboration de membranes SiBCN^[93]

Le polymère précurseur de SiBCN liquide est déposé sur la surface mésoporeuse (alumine γ) par trempage tirage tout en ajustant la viscosité de la solution afin d'éviter toute infiltration du précurseur précéramique sur le substrat poreux. L'inconvénient majeur de ce type de support

est la perte de performances et donc de sélectivité causée par le changement de phase l'alumine γ à haute température entraînant une modification de la porosité et l'apparition de fissures.



Afin de maximiser les qualités séparatrices de la membrane, il est nécessaire d'effectuer plusieurs dépôts de polymère précéramique (Figure I.14) afin d'obtenir une valeur de sélectivité de l'hydrogène/monoxyde de carbone de 8. La baisse de perméance est due à la l'augmentation des facultés séparatrices de la membrane. Un des matériaux les plus prometteurs, en tant que membrane permselective à l'hydrogène, mais également en terme de traitement de l'eau ou encore de support de catalyseur et application haute température, est le carbure de silicium. Il possède également de grandes résistances thermique, physique et chimique et son caractère hydrophobe pourrait s'avérer particulièrement utile pour le traitement des effluents pollués.

Des dépôts films minces de carbure de silicium amorphe ont été réalisés sur une face de supports plans également en carbure de silicium. Les perméances à l'hélium obtenues pour cette membrane sont comprises entre 2.10^{-8} et $8.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$ pour des températures allant de 25 à 200°C^[151]. Afin d'améliorer les propriétés séparatrices les procédés de trempage tirage et slip-casting ont été combinés^[117]. Une épaisseur de 2 μm (Figure I.15) pour des facteurs de séparation entre l'hydrogène, le méthane et le dioxyde de carbone 30 et 40 a été obtenue^[167]. Cette combinaison de deux procédés mis en forme a également été appliquée sur des tubes macroporeux en carbure de silicium (Figure I.15). Les résultats montrent des

perméances d'environ $1.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ à 200°C pour des facteurs de séparation entre l'hydrogène et le méthane ou le dioxyde de carbone entre 29 et 78 et entre 42 et 96.

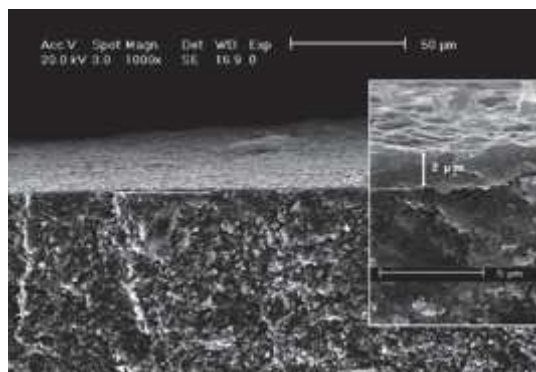


Figure I.15: Cliché MEB d'une membrane SiC microporeuse sur tube SiC [152]

Des membranes SiC mettant en jeu l'utilisation de couche sacrificielles à base de polystyrène ont aussi été élaborées. Les perméances à l'hydrogène observées sont d'environ $1.5.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pour des sélectivités par rapports au méthane et au dioxyde de carbone de 110 et 93. Cette voie sacrificielle permet d'augmenter les performances membranaires et pourrait être à l'origine de la création d'un réseau poreux 3D durant la réticulation du polymère^[117].

Des membranes de type oxycarbure de silicium peuvent être élaborées par la voie PDC en utilisant des précurseurs de type polycarbosiloxane XPRV 200 dans un solvant ou en solution avec un polycarbosilane et un agent de réticulation. Le dépôt de phase active se fait par le procédé de trempage tirage sur une surface de type alumine γ pour le polysiloxane et sur zircono pour le mélange précurseurs / agent de réticulation. Les perméances et sélectivités obtenues semblent meilleures avec le polysiloxane^[42]. Des membranes de type SiOC synthétisées à partir de polycarbosilane traité sous azote ou sous air peuvent être déposées sur un support tubulaire en alumine α revêtu au préalable par une couche mésoporeuse d'alumine γ . Les membranes obtenues présentent une perméance à l'hydrogène de $5.10^{-7} \text{ mol}^2.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pour une sélectivité hydrogène/azote supérieure aux valeurs Knudsen. Le mode de transport du dioxyde de carbone est la diffusion surfacique. Les sélectivités semblent être optimales pour une température de traitement thermique de 450°C ^[42].

Deux polymères précéramiques (polysilazanes) commerciaux, le Ceraset PSZ 20 et le Kion HTT 1800 avec des concentrations et des températures de pyrolyse différentes ont été utilisés. Les meilleures membranes à base de carbonitride de silicium ont été mises au point avec une concentration en Ceraset PSZ20^[168] et pour le Kion HTT1800 de respectivement 5% et de 15% en poids. Ces dispositifs de séparation ont montré des propriétés de permsélectivité

proches des valeurs théoriques et semblent être plus performantes avec l'utilisation du Kion HTT 1800^[42].

La voie dite des polymères précéramiques est décrite en détail ci-dessous.

IV) Voie des polymères précéramiques (ou PDCs)

La voie dite de polymères précéramiques ou PDCs pour *Polymer Derived Ceramics* a (dans la suite de ce manuscrit, nous nommerons cette méthode « voie PDCs » par simplicité) été mise en œuvre pour la première fois dans les années 60 pour élaborer des céramiques non oxydes^[163]. Comparée aux méthodes de synthèses traditionnelles, cette méthode propose de nombreux avantages en termes de température de traitement thermique et de contrôle de la stœchiométrie de la céramique finale^[169]. La première application pratique de ces matériaux est intervenue dans les années 70 à travers l'élaboration de fibres de nitrure/carbure de silicium pour des applications hautes températures en utilisant des polycarbosilazanes, polycarbosiloxanes et polycarbosilanes^[170-175].

La voie PDCs peut être divisée en quatre étapes (Figure I.16). La base et le fondement est le précurseur moléculaire (= monomère) qui, après polymérisation donnera le polymère précéramique. Ce dernier sera mis en forme puis traité thermiquement afin de le convertir en céramique amorphe. Cette céramique pourra cristalliser par frittage à plus haute température. Ces différentes étapes se déroulent sous atmosphère inerte du fait de la sensibilité des précurseurs moléculaires et polymères à l'oxydation et à l'hydrolyse.

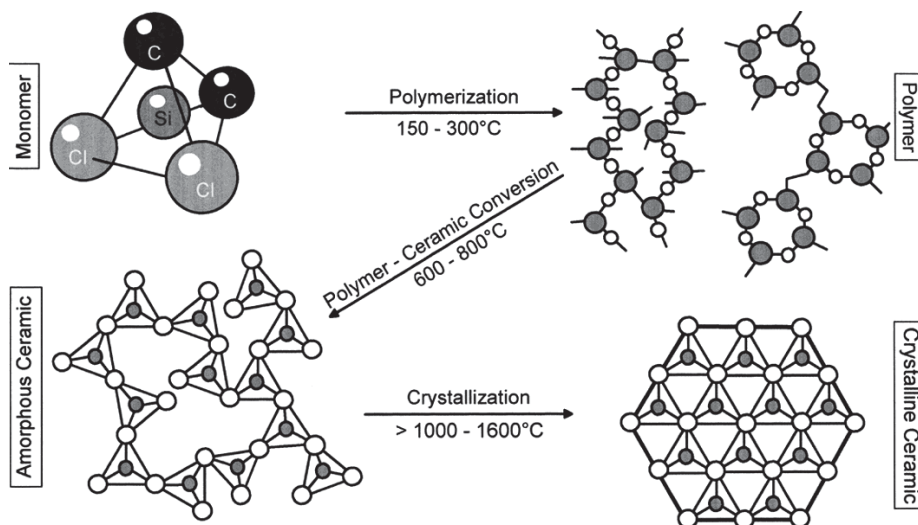


Figure I.16: Différentes étapes de la voie PDC^[176]

IV.1) Précurseurs moléculaires

Dans une première étape, le précurseur moléculaire va subir une polymérisation thermique ou chimique afin d'aboutir au polymère précéramique.

Ces composés utilisés pour l'élaboration de polymères précéramiques sont généralement de types chlorosilanes tétravalents^[108,177-181] avec différentes coordinations suivant le type de céramique désiré. Ils sont issus de coproduits de l'industrie du silicium et sont donc disponibles en grandes quantités et à bas coûts et purifiables par distillation.

Plusieurs réactions sur un même précurseur moléculaire peuvent être réalisées menant à des compositions polymériques différentes. Ils peuvent par exemple être synthétisés en quantités industrielles par le procédé Müller-Rochow (réaction de chlorure de méthyle gazeux et de silicium sur lit fluidisé entre 250 et 300°C catalysée par le cuivre)^[176].

IV.2) Polymères précéramiques

Les polymères produits sont principalement composés de silicium et peuvent être synthétisés dans une large variété de systèmes (Figure I.17) en fonction de la composition de la céramique finale. Dans l'idéal, les polymères précéramiques contiennent les éléments de la céramique souhaitée au sein de leur chaîne. Les groupements plus ou moins réactifs liés aux éléments constituant la chaîne (Si-H, N-H, Si-allyls, SiCH₃...) apportent la fonctionnalité au polymère pour être modifiés chimiquement et permettre l'ajout d'hétéroatomes supplémentaires (bore par exemple) et/ou pour être mis en forme^[182]. La nature chimique de ces groupements joue un rôle clé pendant la conversion du polymère en céramique par traitement thermique.

Comme le contrôle de la composition se fait à l'échelle moléculaire, cette méthode d'élaboration de céramiques permet un contrôle précis de la composition des matériaux finaux et leur formation à des températures relativement basse en comparaison des procédés plus classiques.

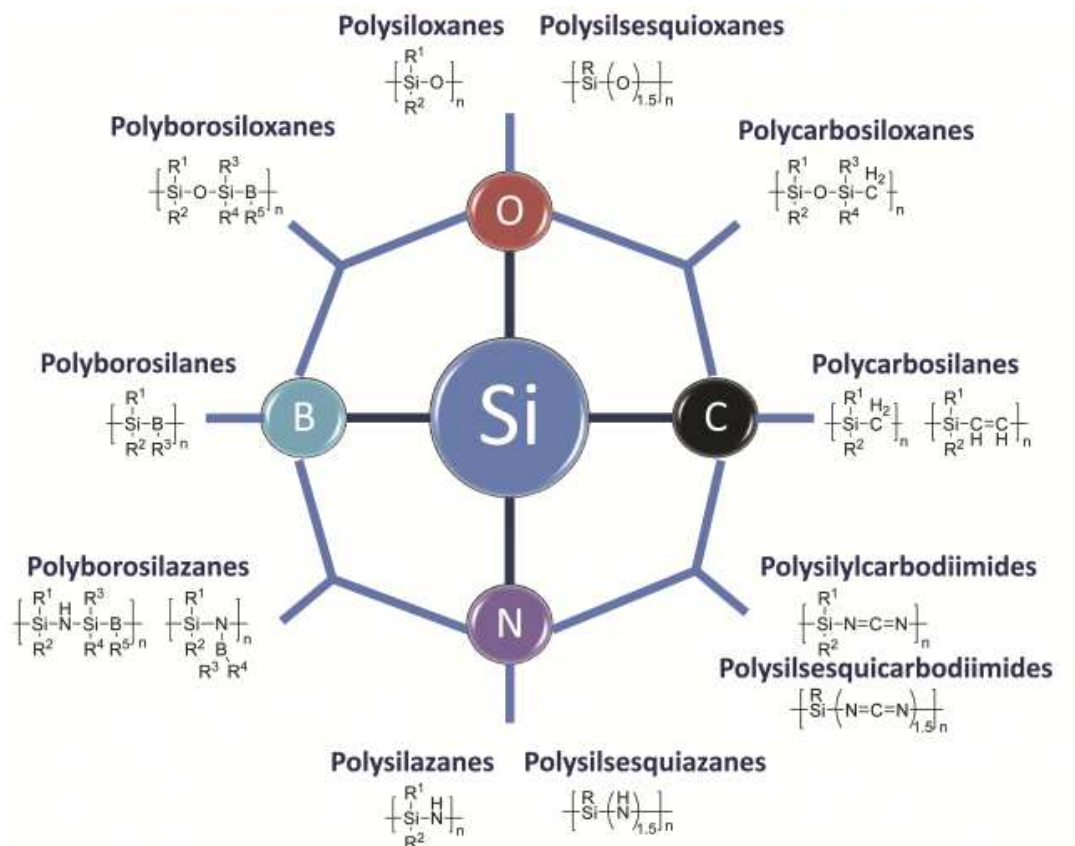


Figure I.17: Différents polymères précéramiques et leurs céramiques correspondantes^[108]

Les principaux polymères précéramiques sont de type polysilazanes, polycarbosilazanes, polysiloxanes et polycarbosilanes (Figure I.17). Après pyrolyse, ils conduisent respectivement au nitrure de silicium (Si_3N_4), carbonitrure de silicium (SiCN), oxycarbure de silicium (SiCO) et carbure de silicium (SiC). Ces compositions évoluent si l'atmosphère de pyrolyse est réactive (hydrogène ou ammoniac). Les polycarbosilanes ont été particulièrement utilisés durant cette thèse.

IV.2.1) L'exemple des polycarbosilanes

Le squelette des polycarbosilanes est généralement constitué d'un enchainement d'atomes de silicium, substitués par des groupements carbonés (R_1 , R_2) et/ou des atomes hydrogène (R), et de carbone. Ces groupements apportent la fonctionnalité nécessaire au polymère.

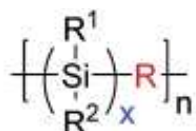


Figure I.18: Formule générale d'un polycarbosilane^[108]

Tous les polycarbosilanes ne présentent pas une structure linéaire (Figure I.18). Les polycarbosilanes peuvent être linéaires, cycliques/polycycliques ou hybrides (linéaires +

cyclique). Ainsi le groupement R est de type CH₂, CH₂CH₂ ou (CH₂)_n (n > 3), CH=CH, CH₂CH=CHCH₂, C≡C, CH₂C≡CCH₂, arylène, xylylène avec R¹ et R²= H, CH_n, CH=CH, CH₂CH=CHCH₂, R¹. Les travaux menés sur les polycarbosilanes étaient initialement basés sur des groupements R=CH₂. Dans ce cas particulier, le polycarbosilane est un polysilméthylène. Il représente plutôt une molécule linéaire de faible poids moléculaire^[183]. Sa synthèse consistait à faire réagir un métal sur un halogénure de silane (halométhyl(halosilanes)) générant ainsi le polysilméthylène d'un poids moléculaire de 850 g.mol⁻¹ (Figure I.19).



Figure I.19: Synthèse du polycarbosilane

Malgré des améliorations au niveau de la synthèse de ce polymère, la pyrolyse sous argon de [(CH₃)₂SiCH₂]_n ne conduisait à aucun résidu probablement en raison de rupture des chaînes polymériques durant le chauffage.

Les polycarbosilanes en tant que précurseurs des fibres SiC Nicalon[®] ne sont pas au sens strict du terme des polysiméthylènes. Cependant, ces polycarbosilanes contiennent les unités [CH₃(H)SiCH₂] et [(CH₃)₂SiCH₂]. La préparation de ces polymères, précurseurs de SiC, est l'œuvre de Yajima et al^[184,185]. La synthèse de ces polycarbosilanes est relativement complexe. Un précurseur moléculaire (le diméthylsilane) est polymérisé par réaction avec du sodium métallique afin d'obtenir le polydiméthylsilane. Il va ensuite subir un réarrangement de Kumada^[186] (réarrangement radicalaire, Figure I.20) afin de se transformer en polycarbosilane par thermolyse.

Ces polycarbosilanes peuvent être filés à l'état fondu pour générer après pyrolyse des fibres céramiques. Toutefois, afin de maintenir la cohésion des fibres un traitement de réticulation sous air précédant la pyrolyse est nécessaire. Ces fibres, noires, sont produites industriellement sous le nom NICALON (Nippon Carbon Co, Japan).

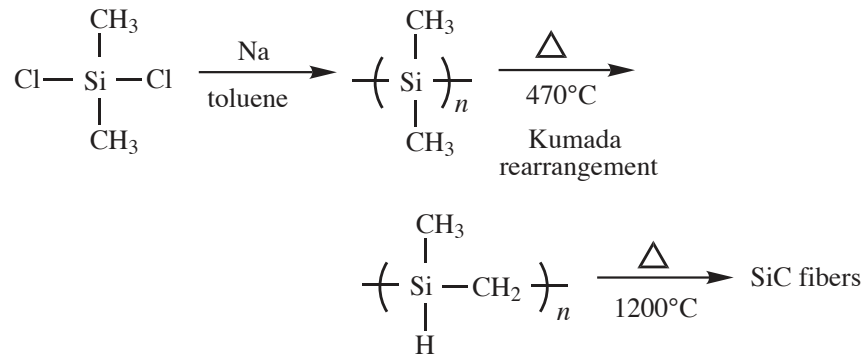


Figure I.20: Elaboration de fibres SiC par le procédé Yajima^[187]

En 1991, Interrante et *al.* reportaient la synthèse d'un polycarbosilane avec un rapport stœchiométrique Si/C avec l'atome d'hydrogène comme seul autre atome présent dans la structure de ce polymère^[188-190]. Il est décomposé thermiquement en une céramique avec un rendement de l'ordre de 70 % (mesuré à 1000 °C sous argon) avec rétention du rapport Si/C. Hyper-ramifié, sa formule est de type $[\text{H}_3\text{SiCH}_2-]_x[-\text{SiH}_2\text{CH}_2-]_y[-\text{SiH}(\text{CH}_2-)_{1,5}]_z[-\text{Si}(\text{CH}_2-)_{2}]_1$. Il est obtenu par couplage de Grignard du chlorométhyltrichlorosilane suivi d'une réduction avec LiAlH_4 .

Les travaux ultérieurs consistaient à améliorer sa synthèse avec en particulier le remplacement d'une certaine quantité des groupements Si-Cl dans l'intermédiaire carbosilane avec des groupements allyl ($\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) avant la réduction avec le LiAlH_4 . Ceci avait pour conséquence d'améliorer la réticulation de ce polymère et d'augmenter son rendement céramique. Ce précurseur appelé AHPCS pour *Allylhydridopolycarbosilane*, de formule $\{[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_2]_{0,1}[\text{SiH}_2\text{CH}_2]_{0,9}\}$ est schématiquement décrit sur la Figure I.21^[191-193].

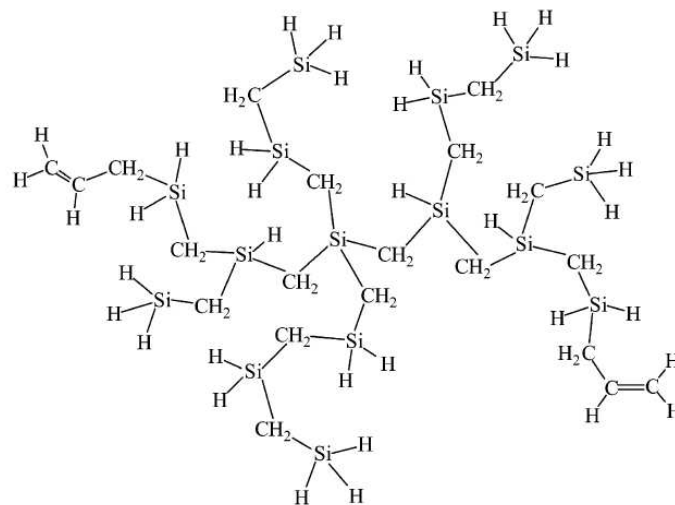


Figure I.21: Structure envisagée pour le AHPCS

Ce polymère est produit industriellement par la société *Starfire Systems, Inc.* (NY, USA). Il est utilisé comme précurseur SiC de revêtements, liants pour poudres céramiques, matrice. Le AHPCS se présente sous forme d'un liquide visqueux jaune clair avec un poids moléculaire de 450 Da. La formation du SiC amorphe à partir du AHPCS se fait par pyrolyse de ce dernier à 1000 °C sous argon durant laquelle les groupements organiques latéraux sont éliminés. Il est possible de traiter la céramique à plus haute température (1500 °C) pour former une céramique cristalline de type β -SiC (cubique). Ce polymère sera décrit plus en détail dans le chapitre II et utilisé dans les chapitres III, IV et V de cette étude.

IV.3) Mise en forme des polymères précéramiques

Le développement de céramiques à partir de polymères précéramiques se justifie en raison d'une variété d'avantages par rapport aux techniques traditionnelles de fabrication de céramiques. En effet, la synthèse et la réticulation de composés précéramiques sont autant de moyens d'adapter certaines propriétés des précurseurs comme leur composition, leur solubilité, leur fusibilité ou leur viscosité. Moduler ces paramètres offre une multitude de possibilités de fabrication et de mise en forme rendant possible l'élaboration de formes complexes de céramiques en mettant en œuvre les différents procédés de mise en forme applicables sur les polymères précéramiques (Figure I.22).

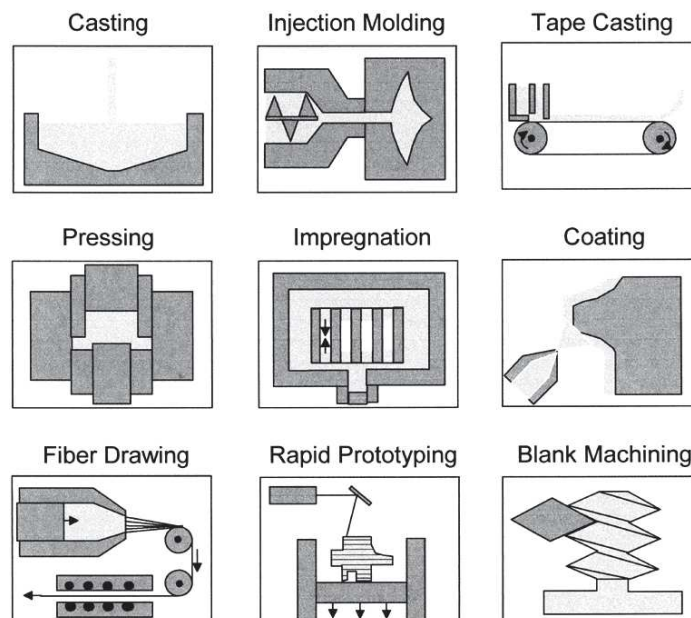


Figure I.22: Procédés de mise en forme de polymères précéramiques^[176]

A titre d'exemples, des fibres céramiques peuvent être mises en forme par filage à l'état fondu en utilisant un polymère solide fusible^[194]. Des revêtements peuvent être élaborés par dépôt (*dip-coating, spray-coating, spin-coating, ...*) avec un polymère liquide et/ou en solution suivi

d'une pyrolyse^[195]. Des pièces massives peuvent être obtenues par pressage à chaud de poudres^[196] (Figure I.22).

Après mise en forme, le polymère est pyrolysé pour être transformé en une céramique de composition et de géométrie désirées.

IV.4) Conversion des polymères en céramiques

La conversion d'un polymère précéramique en céramique est divisée en plusieurs étapes. La première est la réticulation des chaînes polymériques suivie d'une minéralisation durant laquelle des oligomères et autres composés organiques sont éliminés. A plus haute température survient la céramisation, étape où le composé devient une céramique amorphe puis survient la cristallisation à haute température (Figure I.23).

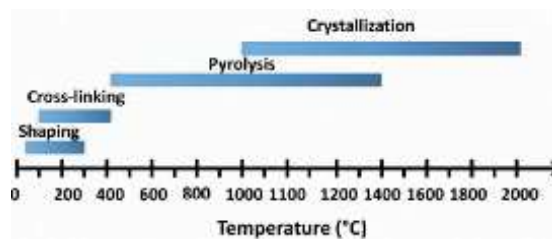


Figure I.23: Etapes de conversion du polymère en céramique^[108]

La réticulation du polymère s'effectue entre 100 et 250°C par traitement thermique sous atmosphères inerte ou réactive (air ou ammoniac)^[197], irradiation^[198] ou traitement microondes. Au delà des 400°C, interviennent des réarrangements structuraux ainsi que des réactions radicalaires entraînant la formation de radicaux et le dégagement de groupements organiques (CH₄, C₂H₆, CH₃NH₂, etc)^[199,200]. Cette transition d'un polymère à un matériau inorganique, la minéralisation, se termine aux alentours de 800°C sous atmosphère inerte. Elle est généralement associée à une perte de masse. Il résulte de ces diverses réactions un composé solide et des émissions gazeuses pouvant créer un réseau poreux interconnecté aux alentours des 400°C qui diminuera par traitement thermique aux alentours des 800°C.

Cette perte de masse associée à une densification du composé implique inévitablement un retrait volumique important. Dans le cas de la fabrication de formes particulières de céramiques (pièces denses, revêtements, ...), ce retrait représente l'inconvénient le plus important de la voie PDCs^[176-200].

Afin de pallier cet inconvénient majeur, deux approches sont envisagées : l'introduction de charges actives ou passives au sein du polymère et la synthèse de polymères à haut degré de

réticulation et composés de groupements à réactivité latente. Ces deux approches sont mises en œuvre dans cette thèse afin de préparer des membranes à base de SiC et à porosité hiérarchisée.

Après un chapitre 2 décrivant les matériaux et méthodes de synthèse et caractérisations employés dans cette thèse, la première approche est mise en œuvre dans le chapitre 3 du présent manuscrit en introduisant des nanocharges en nanodiamants (charges passives) et en bore (charges actives) dans un précurseur SiC, l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS). Le chapitre IV met en œuvre la seconde approche et consiste à modifier chimiquement l'AHPCS par le bore. Dans le chapitre 5, ces deux approches sont utilisées pour préparer des supports macroporeux, des revêtements mésoporeux et microporeux, le tout formant une membrane à porosité contrôlée.

Conclusion

La voie PDCs offre une possibilité unique de préparer une large gamme de céramiques possédant des formes complexes tout en contrôlant leurs propriétés. Cette stratégie est particulièrement adaptée au développement de céramiques à porosité contrôlée. Ce premier chapitre a fait l'objet d'une description des procédés membranaires et en particulier des membranes céramiques permselectives à l'hydrogène. La technique des réacteurs membranaires permet d'abaisser la température de production de l'hydrogène à 500°C tout en procédant à la purification attire l'attention. Elle nécessite de développer un matériau très stable thermiquement et chimiquement tout en présentant de très bonnes propriétés physiques. Ce premier chapitre s'est ainsi intéressé à la synthèse de céramiques de type carbure de silicium (SiC), matériau connu pour ses propriétés thermostructurales très intéressantes.

La méthode dite des polymères précéramiques se présente comme une des voies les plus prometteuses pour préparer une membrane SiC à porosité hiérarchisée. C'est ce qui a été démontré dans ce chapitre bibliographique.

Les membranes visant à purifier l'hydrogène lors des procédés de synthèse, obtenues par cette voie sont généralement supportées sur des substrats tubulaires ayant deux structures macro et mésoporeuses respectivement constituées d'alumine Alpha et Gamma. Les inconvénients de ce type de dispositif est la différence de coefficient d'expansion thermique entre l'alumine et le carbure de silicium entraînant l'apparition de fissures et défauts. Les substrats tubulaires macroporeux seulement composés de carbure de silicium peuvent être une possibilité pour remédier à ces inconvénients. Ces membranes montrent de très bonnes stabilités physiques, de bonnes valeurs de perméance à l'hydrogène mais des sélectivités inférieures à d'autres compositions (zéolithes, la silice).

L'inconvénient majeur de la voie dite des polymères précéramiques est le grand changement dimensionnel induit par la conversion du polymère en céramique. Ce retrait volumique est responsable de l'apparition de la majorité des fissures et des défauts. Il est dû à l'élimination de groupements organiques lors de la pyrolyse. Afin de réduire cette perte de masse, deux solutions sont envisagées dans cette thèse afin de préparer des membranes à base de SiC et à porosité hiérarchisée à partir de l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) décrit précédemment.

Le chapitre II portera sur les matériaux et méthodes utilisés lors de cette étude. Le polymère précéramique, les charges ainsi que les réactifs utilisés seront présentés. Les méthodes de

synthèse, de mise en forme et de traitement thermique seront décrites. Enfin, les techniques de caractérisation ainsi que le matériel employé seront énoncés.

Le chapitre III concernera les problématiques et les solutions proposées liées à l'élaboration de carbure de silicium par la conversion de l'AHPCS. Des caractérisations structurales de ce dernier seront proposées et la question du retrait volumique lors de la pyrolyse soulevée. Les solutions afin de diminuer la perte de masse seront proposées. L'étude consistera alors à disperser des nanodiamants et des particules de bore dans l'AHPCS.

L'insertion du bore dans l'AHPCS à l'échelle moléculaire fera l'objet du chapitre IV. Les différentes compositions réalisées seront alors abordées et caractérisées par IRTF et RMN solide. La conversion de ces composés en céramique et les structures de ces dernières seront étudiées. Enfin une étude de faisabilité de mise en forme de monolithes denses par pressage à chaud de polymère AHPCSB sera également l'objet de ce chapitre.

Le chapitre V sera consacré à l'élaboration de membranes à porosité hiérarchisée à l'aide des matériaux décrits dans les chapitres précédents. L'élaboration de mousses microcellulaires selon des paramètres opératoires décrits dans le chapitre IV sera également réalisée. La mise au point de SiBC mésoporeux ainsi que sa mise en forme par dépôt en phase liquide sera discutée. Les principaux paramètres influant la structure de la céramique seront étudiés. Enfin, les travaux concernant le dépôt de matériaux et composites à base de carbure de silicium sur un support tubulaire présentant une couche de surface mésoporeuses seront abordés. Ces membranes seront caractérisées et leur performances en termes de perméance et sélectivité seront mesurées.

Références

- [1] T. Alleau, in *Encyclopédie de l'énergie*, **2014**.
- [2] W. R. Zittel, *Hydrogen Energy*, **1994**.
- [3] B. C. H. Steele, *Journal of material science* **2001**, 36, 1053-1068.
- [4] B. C. H. Steele, A. Heizel, *Nature* **2001**, 414, 345-352.
- [5] O. Péreité, *Le Nouvel Observateur* **2006**, 2197.
- [6] E. Genty, <http://www.cnetfrance.fr/cartech/bmw-abandon-hydrogene-serie-7-39711594.htm> **2009**.
- [7] U. E. Fiche 3.2.1AFHYPAL-Th-A, **2013**.
- [8] P. Mauberger, in *Journée annuelle des hydrocarbures Paris*, **2014**.
- [9] <https://http://www.toyota.fr/world-of-toyota/articles-news-events/2014/toyota-mirai.json>, **2014**.
- [10] Z. Tao, L. Yan, J. Qiao, B. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Progress in Materials Science* **2015**, 74, 1-50.
- [11] D. Dou, Y. Jong, C. Wang, H. Chen, Y. Xu, *Renewable and sustainable energy reviews* **2014**, 30, 950-960.
- [12] J. L. Silveira, V. J. Martinelli, L. F. Vane, J. C. F. Junior, R. A. Z. Vigouroux, C. E. Tuna, W. d. Q. Lamas, R. F. S. Paulini, *Applied Thermal Engineering* **2014**, 71, 94-103.
- [13] A. Remiro, B. Valle, L. Oar-arteta, A. T. Aguayo, J. Bilbao, A. G. Gayubo, *International journal of hydrogen energy* **2014**, 39, 6889-6898.
- [14] U. B. Demirci, P. Miele, *Journal of Cleaner Production* **2013**, 52, 1-10.
- [15] L. B. Braga, J. L. Silveira, M. E. D. Silva, C. E. Tuna, E. B. Machin, D. T. Pedroso, *Renewable and sustainable energy reviews* **2013**, 28, 166-173.
- [16] V. Subramani, P. Sharma, L. Zhang, K. Liu, in *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies* (Eds.: K. Liu, C. Song, V. Subramani), American Institute of Chemical Engineers, AICHE Willey, **2010**.
- [17] S. K. Ngoh, D. Djomo, *Renewable and sustainable energy reviews* **2012**, 12, 6782-6792.
- [18] R. S. El-Aman, H. Ozcan, I. Dincer, *International journal of hydrogen energy* **2015**, 1-10.
- [19] J. D. Holladady, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *catalysis today* **2009**, 139, 244-260.
- [20] R. Rolán, *International journal of hydrogen energy* **2015**, 40, 2035-2046.
- [21] K. C. Mondal, S. R. Chandran, *International journal of hydrogen energy* **2014**, 39, 9670-9674.
- [22] G. Nahar, V. Dupont, M. V. Twigg, E. Dvinirov, *Applied Catalysis B: environmental* **2015**, 168, 228-242.
- [23] Y. Iwamoto, in *E-MRS Spring meeting*, Strasbourg, **2004**.
- [24] T. L. Levalley, A. R. Richard, M. Fan, *International journal of hydrogen energy* **2014**, 39, 16983-17000.
- [25] A. Platon, Y. Wang, in *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies* (Eds.: K. Liu, C. Song, V. Subramani), American Institute of Chemical Engineers, AICHE Willey, **2010**.
- [26] K. Liu, G. Deluga, A. Bitsch-Larsen, L. D. Schmidt, L. Ahang, in *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies* (Eds.: K. Liu, C. Song, V. Subramani), American Institute of Chemical Engineers, AICHE Willey, **2010**.
- [27] G. Barbonneux, *Production d'hydrogène: le raffinage du pétrole T3, procédés de transformation*, **1998**.
- [28] R. Marsew, *Techniques de l'ingénieur* **1994**, J5440.

- [29] J. R. Muenger, F. B. Seufert, C. P. Marion, J. Kuhn, *Techniques de l'ingénieur* **1986**, J5445.
- [30] J. Zhu, D. Zhany, K. D. King, *Fuel* **2001**, *80*, 899-905.
- [31] S. Sircar, T. C. Golden, in *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies* (Eds.: K. Liu, C. Song, V. Subramani), American Institute of Chemical Engineers, AICHE Willey, **2010**.
- [32] S. Sircar, T. C. Golden, *Separation and Science Technology* **2000**, *35*, 667-687.
- [33] A. B. Hinchliffe, K. E. Porcher, *Chemical Engineering Research and design* **2000**, *78*, 255-268.
- [34] V. Soni, S. Abilshou, G. Jonsson, R. Gani, *Computers and chemical engineering* **2009**, 644-659.
- [35] P. Li, Z. Wang, Z. Qiao, Z. Liu, X. Cao, W. L. J. Wang, S. Wang, *Journal of membrane science* **2015**, *495*, 130-168.
- [36] IEA, *IEA/SLT* **2003**, *6*.
- [37] T. M. Nenoff, R. J. Spontak, C. M. Abery, *MRS bulletin* **2006**, *31*, 735-741.
- [38] N. W. Ockwig, T. M. Nenoff, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4078-4110.
- [39] W. J. Koros, *Macromolecular symposia* **2002**, *18*, 13-22.
- [40] J. Dony, Y. S. Lin, M. Kanezashi, Z. Tany, *Journal of Applied Physics* **2008**, *104*, 121301.
- [41] W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu, *Journal of membrane science* **1996**, *120*, 146-159.
- [42] Y. Jüttke, H. Ritcher, I. Voigt, R. M. Prasad, M. S. Bazarjani, A. Gurlo, R. Riedel, *Chemical Engineering Transaction* **2013**, *32*, 1891-1896.
- [43] A. J. Derosset, *Industrial and Engineering Chemistry* **1960**, *52*, 525-528.
- [44] S. Uemiya, Y. Kude, K. Sugino, N. Sato, T. Matsuda, E. Kikuchi, *Chemistry Letters* **1988**, *17*, 1687-1690.
- [45] S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda, E. Kikuchi, *Journal of Membrane Science* **1991**, *56*, 303-313.
- [46] R. Brave, R. Ramesh, *Inorganic membranes: Synthesis, characteristics and applications*, **1991**.
- [47] B. D. Freeman, *Macromolecules* **1999**, *32*, 375-380.
- [48] R. D. Noble, S. A. Stern, *Membrane Separation Technologies*, **1995**.
- [49] M. Knudsen, *Ann. Phys* **1909**, *39*, 75-130.
- [50] M. M. Rao, S. Sircar, *Journal of Membrane Science* **1996**, *110*, 109-118.
- [51] R. J. R. Uhlhorn, K. Keizer, A. J. Burggaarf, *Journal of Membrane Science* **1992**, *66*, 271-287.
- [52] *Fundamentals of inorganic membrane science and technology, Vol. 4*, A. J. Buggraaf L. Cot, **1996**.
- [53] M. B. Rao, A. Sircar, *Journal of Membrane Science* **1993**, *85*, 252-264.
- [54] A. J. Burggaarf, *Journal of Membrane Science* **1999**, *155*, 45-65.
- [55] D. T. Coker, R. Prabhakar, *Chemical Engineering Transaction* **1995**, *31*, 60-67.
- [56] N. R. C. a. N. A. o. Engineering, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*, The National Academies Press, Washington, DC, **2004**.
- [57] S. C. A. Kluiters, (Ed.: E. C. o. Netherlands), The Netherlands, **2004**.
- [58] J. W. Phair, S. P. S. Badwal, *Ionics* **2006**, *12*, 103-115.
- [59] R. C. T. Slade, J. Barker, J. H. Strange, *Solid State Ionics* **1989**, *35*, 11-15.
- [60] R. E. Buxbaum, A. B. Kinney, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 530-537.
- [61] H. Wipf, *Physica Scripta* **2001**, *T94*, 43-51.

- [62] F. A. Lewis, *Pure and Applied Chemistry* **1990**, 62, 2091-2096.
- [63] F. Rao, J. D. Way, R. L. McCormick, S. N. Palieri, *Chem. Eng. J.* **2003**, 93, 11-22.
- [64] P. Kamakoti, B. D. Moreale, M. V. Ciocco, B. H. Howard, R. P. Killmeyer, A. V. Cugini, D. S. Sholl, *Science* **2005**, 307, 569-573.
- [65] S. Uemiya, T. Matsuda, E. Kikuchi, *Journal of Membrane Science* **1991**, 56, 315-325.
- [66] A. S. Darling, *Platinum Metals Review* **1958**, 2, 16-22.
- [67] T. Maruno, H. Tsuji, R. Otsuka, *Journal of the Japan Institute of Metals* **1983**, 47, 768-775.
- [68] C. Leimer, J. Weissmuller, *Acta Materiala* **2006**, 55, 124-154.
- [69] H. D. Tong, A. H. J. V. Berg, J. C. E. Gardeniers, H. V. Jansen, F. C. Gielens, M. C. Elwenspoek, *Thin Solid Films* **2005**, 479, 89-94.
- [70] L. Meng, T. Tsuru, *Current Opinion in Chemical Engineering* **2015**, 8, 83-88.
- [71] L. J. Wang, F. C. N. Hong, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 77, 167-174.
- [72] A. F. Ismail, L. I. B. David, *Journal of Membrane Science* **2001**, 193, 1-18.
- [73] S. M. Saufi, A. F. Ismail, *Journal of Science and Technology* **2002**, 24, 843-854.
- [74] H. Hatori, H. Takagi, Y. Yamada, *Carbon* **2004**, 42, 1169-1173.
- [75] H. W. Kim, H. W. Yoon, S. M. Yoon, B. M. Yoo, B. K. Ahn, Y. H. Cho, H. J. Shin, H. Yang, U. Paik, S. Kwon, J. Y. Choi, H. B. Park, *Science* **2013**, 342, 91-95.
- [76] H. Li, K. Haas-Santo, U. Schygulla, R. Dittmeyer, *Chemical Engineering Science* **2015**, 127, 401-417.
- [77] M. Nomura, K. Ono, S. Gopalahrishnan, T. Sugawara, S. I. Nakao, *Journal of Membrane science* **2005**, 251, 151-158.
- [78] S. Gopalakrishnan, J. C. d. d. Costa, *Journal of Membrane Science* **2008**, 323, 144-147.
- [79] B. K. Sea, E. Soewito, M. Watanabe, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1998**, 37, 2502-2507.
- [80] Y. Gu, P. Hacarlioglu, S. T. Oyama, *Journal of Membrane Science* **2008**, 310, 28-37.
- [81] M. Kanezashi, T. Fujita, M. Asaeda, *Separation and Science Technology* **2005**, 32, 255-264.
- [82] K. Yoshida, Y. Hirano, H. Fujii, T. Tsuru, M. Asaeda, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2001**, 34, 523-530.
- [83] M. Kanezashi, M. Asaeda, *Journal of Membrane Science* **2006**, 271, 86-93.
- [84] V. Boffa, D. H. A. Blank, J. E. t. Elshof, *Journal of Membrane Science* **2008**, 319, 256-263.
- [85] C. J. Brinker, T. L. Ward, R. Sehgal, N. K. Raman, S. L. Hietala, D. M. Smith, D. W. Hua, T. J. Headley, *Journal of Membrane Science* **1993**, 77, 165-179.
- [86] A. K. Prabhu, S. T. Oyama, *Chemistry Letters* **1999**, 3, 213-214.
- [87] A. K. Prabhu, S. T. Oyama, *Journal of Membrane Science* **2000**, 176, 233-248.
- [88] N. Ockwig, T. M. Nenoff, *Membranes for Hydrogen Separation* **2007**, 107, 589-603.
- [89] Z. Y. Yeo, T. L. Chew, P. W. Zhu, A. R. Mohamed, S. Chai, *Journal of Porous Materials* **2013**, 20, 1457-1475.
- [90] J. Weitkamp, *Solid State ionics* **2000**, 131, 175-188.
- [91] N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, *Journal of Membrane Science* **2016**, 499, 65-79.
- [92] Z. Li, K. Kusakabe, *Journal of Membrane Science* **S. Morooka**, 118, 159-168.
- [93] R. Hauser, S. Nahar-Borchard, R. Riedel, Y. H. Ikuhara, Y. Iwamoto, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, 114, 524-528.

- [94] Y. Yoshino, T. Suzuki, B. N. Nair, H. Taguchi, N. Itoh, *Journal of Membrane Science* **2005**, 267, 8-17.
- [95] R. M. Prasad, Y. Iwamoto, R. Riedel, A. Gurlo, *Advanced Engineering Materials* **2010**, 12, 522-528.
- [96] R. Kojima, K. Sato, T. Nagano, Y. Iwamoto, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, 114, 929-933.
- [97] S. E. Saddaw, A. Agarwal, *Advances in silicon carbide processing and applications* Artech House Inc, Norwood, **2004**.
- [98] P. S. Guicherlar, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing* (Ed.: A. W. Weimer), Chapman et Hall, London, **1997**.
- [99] D. Tournier, *Techniques de l'ingénieur* **2007**, D3120.
- [100] R. Cheung, *Silicon carbide microelectromechanical systems for harsh environments*, Imperial college press, **2006**.
- [101] J. Bouix, M. P. Berthet, F. Bosselet, *Journal de la Physique* **1997**, 7, 191-105.
- [102] F. Bozo, L. Mueholhoff, M. Trenary, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1984**, 2, 1271-1274.
- [103] B. P. Narottam, *Handbook of ceramic composites*, Springer, **2005**.
- [104] Y. Yanase, N. Yorozu, *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, 9, 044201.
- [105] T. Muranaka, Y. Kikuchi, T. Yoshizawa, N. Shirakawa, *Science and Technology of Advanced Materials* **2009**, 9, 044204.
- [106] G. B. Stringfellow, M. G. Craford, in *Semiconductors and Semimetals, Vol. 48*, Academic Press, **1997**.
- [107] M. Kriener, T. Muranaka, J. Kato, A. Ren, J. Akimitsu, Y. Maeno, *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, 9, 044205.
- [108] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, *Journal of American Ceramic Society* **2010**, 93, 1805-1837.
- [109] D. O. Sullivan, M. J. Pomeroy, S. Hampshire, *Journal of Materials Research* **2004**, 19, 2913-1921.
- [110] F. Sandra, A. Ballester, V. L. Nguyen, M. N. Tsampas, P. Vernoux, C. Balan, Y. Iwamoto, U. B. Dermirci, P. Miele, S. Bernard, *Journal of Membrane Science* **2016**, 501, 79-92.
- [111] J. Howit, M. Montierth, *SAE Technical Paper* **1981**, 810114.
- [112] www.ceraclean.com
- [113] J. Alder, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2005**, 2, 429-439.
- [114] Y. Zhou, M. Fukushima, M. Miyazaki, Y. Yoshikawa, K. Hirao, Y. Iwamoto, K. Sato, *Journal of Membrane Science* **2011**, 369, 112-118.
- [115] M. Fukushima, Y. Zhou, H. Miyazaki, Y. Yoshizawa, K. Hirao, Y. Iwamoto, S. Yamazaki, T. Nagano, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, 1523-1529.
- [116] W. Deng, X. Yu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Journal of Membrane Science* **2014**, 451, 192-204.
- [117] B. Elyani, M. Sahimi, T. Tsotsis, *Journal of Membrane Science* **2008**, 316, 73-79.
- [118] B. Elyassi, W. Deng, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2013**, 52, 10269-10275.
- [119] K. König, V. Boffa, B. Bouchberg, A. Farso, M. L. Christensen, G. Magnacca, Y. Yue, *Journal of Membrane Science* **2014**, 472, 232-240.
- [120] M. Lacroix, L. Dreibine, B. d. Tymowski, F. Vigneron, D. Edouard, D. Begin, P. Nguyen, C. Pham, S. Savin-Poncet, F. Luck, M. Ledoux, C. Pham-Huu, *Applied Catalysis A General* **2011**, 397, 62-72.

- [121] M. R. Nangrejo, M. J. Edirinsinghe, *Journal of Porous Materials* **2002**, 9, 131-140.
- [122] J. H. Eom, Y. W. Kim, S. Raju, *Journal of Asian Ceramic Society* **2013**, 1, 220-242.
- [123] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervort, L. J. Gauckler, *Journal of American Ceramic Society* **2006**, 89, 1771-1789.
- [124] M. Fukushima, Y. Zhou, Y. I. Yoshizawa, *Materials Science and Engineering: B* **2008**, 148, 211-214.
- [125] S. H. Kim, Y. W. Kim, J. Y. Yun, H. D. Kim, *Journal of the Korean Ceramic Society* **2003**, 41, 541-547.
- [126] V. Suwanmethanond, E. Goo, P. K. T. Liu, G. Johnston, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 3264-3271.
- [127] M. Fukushima, Y. Zhou, Y. I. Yoshizawa, *Journal of Membrane Science* **2009**, 339, 78-84.
- [128] H. X. Peng, Z. Fan, J. R. G. Evans, *Ceramics International* **2000**, 26, 887-895.
- [129] L. L. Wood, P. Messina, K. C. Frisch, **1974**.
- [130] S. B. Bhaduri, *Advanced Performance Materials* **1994**, 1, 205-220.
- [131] S. J. Powell, J. R. G. Evans, *Materials and Manufacturing Processes* **1995**, 10, 757-771.
- [132] P. Colombo, M. Griffoni, M. Modesti, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, 13, 195-199.
- [133] H. Sieber, C. Hoffmann, A. Kaindl, P. Greil, *Advanced Engineering Materials* **2000**, 2, 105-109.
- [134] Y. Aoki, B. McEnaney, *British Ceramic Transactions* **1995**, 94, 133-137.
- [135] J. M. Qian, J. P. Wang, G. J. Qiao, Z. H. Jin, *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, 24, 3251-3259.
- [136] J. H. Eom, Y. W. Kim, *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, 32, 1283-1290.
- [137] J. H. Eom, Y. W. Kim, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2008**, 116, 1159-1163.
- [138] Y. W. Kim, S. H. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, C. B. Park, *Journal of The American Ceramic Society* **2005**, 88, 2949-2951.
- [139] S. Ying, T. Shou-Hong, J. Dong-liang, *Journal of Inorganic materials* **2003**, 18, 830-836.
- [140] W. Chi, D. Jiang, Z. Huang, S. Tan, *Ceramics International* **2004**, 30, 869-874.
- [141] M. Kotani, K. Nishiyabu, S. Tanaka, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2011**, 119, 563-569.
- [142] T. Konegger, R. Patidar, R. K. Bordia, *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, 35, 2679-2683.
- [143] C. Vakifahmetoglu, M. Balliana, P. Colombo, *Journal of the European Ceramic Society* **2011**, 31, 1481-1490.
- [144] R. Mouazer, I. Thijs, S. Mullens, J. Luyten, *Advanced Engineering Materials* **2004**, 6, 340-343.
- [145] M. Fukushima, P. Colombo, *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, 32, 503-510.
- [146] K. Li, *Ceramic membranes for separation and reaction*, Willey, Chichester, **2007**.
- [147] K. Kusakabe, Z. Y. Li, H. Maeda, S. Morooka, *Journal of Membrane Science* **1995**, 103, 175-180.
- [148] K. Kita, N. Kondo, Y. Izutsu, H. Kita, *Materials Letters* **2012**, 75, 134-136.
- [149] Y. Takeda, N. Shibata, Y. Kubo, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2001**, 109, 305-309.

- [150] B. K. Sea, K. Ando, K. Kusakabe, S. Morooka, *Journal of Membrane Science* **1995**, 146, 73-82.
- [151] R. J. Ciora, B. Fayyaz, P. K. T. Liu, V. Suwanmethanond, R. Mallada, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Chemical Engineering Science* **2004**, 59, 4957-4965.
- [152] B. Elyassi, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Journal of Membrane Science* **2007**, 288, 290-297.
- [153] W. Kafrouni, V. Rouessac, A. Julbe, J. Durand, *Journal of Membrane Science* **2009**, 329, 130-137.
- [154] R. Coustel, M. Haacké, V. Rouessac, J. Durand, M. Drobek, A. Julbe, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 191, 97-102.
- [155] L. V. Interrante, C. W. Whitmarsh, W. Sherwood, H. J. Wu, R. Lewis, G. Maciel, *Materials Research Society Symposium* **1994**, 346, 593-603.
- [156] L. V. Interrante, C. W. Whitmarsh, W. Sherwood, *Materials Research Society Symposium* **1995**, 365, 139-146.
- [157] Z. Y. Li, K. Kusakabe, S. Morooka, *Journal of Membrane Science* **1996**, 118, 159-168.
- [158] Z. Y. Li, K. Kusakabe, S. Morooka, *Separation and Science Technology* **1997**, 32, 1233-1254.
- [159] H. Suda, H. Yamauchi, Y. Uchimarui, K. Haruya, *Desalination* **2006**, 193, 252-255.
- [160] T. Nagano, K. Sato, T. Saitoh, Y. Iwamoto, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, 114, 533-538.
- [161] O. Majoulet, C. Salameh, M. E. Schuster, U. B. Demirci, Y. Sugahara, S. Bernard, P. Miele, *Chemistry of Materials* **2013**, 25, 3957-3970.
- [162] O. Majoulet, J. G. Alauzun, L. Gottardo, C. Gervais, M. E. Schuster, S. Bernard, P. Miele, *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, 140, 40-50.
- [163] R. Riedek, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* **1996**, 383, 796.
- [164] J. Bill, F. Aldinger, *Z. Metallkd* **1996**, 87, 827.
- [165] J. Vlcek, S. Potocky, J. Cizek, J. Houska, M. Kormunda, P. Zeman, V. Perina, J. Zemek, Y. Sersuhara, S. Konuma, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **2005**, 23, 1515.
- [166] M. Christ, G. Thurn, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, *Journal of American Ceramic Society* **2000**, 83, 3025.
- [167] B. Elyassi, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, USC Vitervi, School of engineering.
- [168] A. Muller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, *Journal of European Ceramic Society* **2000**, 20, 2655.
- [169] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chemistry Letters* **1975**, 931-934.
- [170] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. Limura, *Journal of Material Science* **1978**, 13, 2569-2576.
- [171] Y. Hasegawa, M. Iimura, S. Yajima, *Journal of Material Science* **1980**, 15, 720-728.
- [172] Y. Hasegawa, K. Okamura, *Journal of Material Science* **1983**, 18, 3633-3648.
- [173] H. Ishikawa, F. Machino, S. Mitsuno, T. Ichikawa, K. Okamura, Y. Hasegawa, *Journal of Materials Science* **1986**, 21, 4352-4358.
- [174] Y. Hasegawa, K. Okamura, *Journal of Materials Science* **1986**, 21, 321-328.
- [175] Y. Hasegawa, *Journal of Materials Science* **1989**, 24, 1177-1190.
- [176] P. Greil, *Advanced Engineering Materials* **2000**, 2, 339-348.
- [177] B. Boury, R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, *Journal of Chemistry Materials* **1991**, 3, 487-489.

- [178] B. Boury, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* **1991**, *10*, 1457-1461.
- [179] H. J. Wu, L. V. Interrante, *Chemistry of Materials* **1989**, *1*, 564-568.
- [180] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* **1993**, *12*, 454-462.
- [181] R. J. P. Corriu, M. Enders, S. Huille, J. J. E. Moreau, *Journal of Chemistry Materials* **1994**, *6*, 15-17.
- [182] M. C. Bechelany, C. Salameh, A. Viard, L. Guichaoua, F. Rossignol, T. Chrtier, S. Bernard, P. Miele, *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, *35*, 1361-1374.
- [183] E. G. Rochow, *An introduction to the chemistry of the silicanes, Vol. Chapitre 3*, Wiley, New-York, **1949**.
- [184] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura, *Nature* **1976**, *261*, 683-685.
- [185] S. Yajima, *Journal of the American Ceralic Society* **1983**, *62*, 893-903.
- [186] K. Shiina, M. Kumada, *Journal of Organic Chemistry* **1958**, *23*, 139-139.
- [187] R. J. P. Corriu, *Angewandte Chemie* **2000**, *39*, 1376-1398.
- [188] R. Sreeja, B. Swaminathan, A. Painuly, T. V. Sebastian, S. Packirisamy, *Materials Science Engineering B* **2010**, *168*, 204-207.
- [189] L. V. Interrante, K. Moraes, Q. Liu, N. Lu, A. Puerta, L. G. Sneddon, *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74*, 2111-2117.
- [190] C. K. Whitmarsch, L.V. Interrante, *Organometallics* **1991**, *10*, 1336-1344.
- [191] C. K. Whitmarsch, L. V. Interrante, USA, **1992**, p. 295.
- [192] I. L. Rushkin, Q. Shen, S. E. Lehman, L. V. Interrante, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3141-3146.
- [193] L. V. Interrante, C. W. Whitmarsch, W. Sherwood, *Materials Research Society Proceedings* **1994**, *346*, 593.
- [194] O. Flores, R. K. Bordia, D. Nestler, W. Krenkel, G. Motz, *Advanced Engineering Mateirals* **2014**, *16*, 621-636.
- [195] M. S. Barzajani, M. M. Müller, H. J. Kleebe, Y. Jüttke, I. Voigt, M. B. Yazdi, L. Alff, R. Riedel, A. Gurlo, *Applied Materials and interfaces* **2014**, *6*, 12270-12278.
- [196] S. Kaur, R. Riedel, E. Ionescu, *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 3571-3578.
- [197] H. Ichikawa, T. Teranashi, T. Ishikawa, *Journal of Material Science Letters* **1987**, *6*, 420-422.
- [198] H. Q. Li, R. Taylor, R. J. Day, F. Hathley, *journal of Material Science* **2001**, *36*, 4037-4043.
- [199] M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, *Advanced Materials* **1990**, *2*, 398-404.
- [200] S. Dutremez, P. Gerbier, C. Guérin, B. Henner, P. Merle, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 465-470.

Chapitre II: Matériaux et méthodes

Chapitre II: Matériaux et méthodes

Chapitre II: *Matériaux et méthodes*

Sommaire

Introduction	67
I) Matériaux mis en oeuvre	69
I.1) L'AllylHydridoPolyCarboSilane (AHPCS)	69
I.2) Charges passives et actives	70
I.2.1) Nanodiamants (NDs) comme charges passives	70
I.2.2) Particules de bore comme charges actives	70
I.3) Les co-polymères à bloc de type polystyrène-polybutadiène-polystyrène	70
I.4) Réactifs et solvants utilisés	71
I.4.1) Diméthylsulfure de borane dans le toluène	71
I.4.2) Solvant employé : le toluène	71
I.4.3) Additif de réaction : Le dicumylperoxyde	71
II) Méthodes expérimentales	72
II.1) Rampe mixte vide/argon	72
II.2) Boîte à gants	73
II.3) Fours pour traitement thermique	74
III) Synthèse/préparation des précurseurs (Chapitres III, IV)	75
III.1) Dispersion de charges au sein de l'AHPCS	75
III.1.1) Dispersions de nanodiamants dans l'AHPCS	75
III.1.2) Dispersions de particules de bore dans l'AHPCS	76
III.2) Addition du bore à l'échelle moléculaire dans l'AHPCS	76
IV) Mise en forme et pyrolyse (chapitres III, IV et V)	78
IV.1) Elaboration de pièces denses par moulage	78
IV.2) Elaboration de mousses macroporeuses par la voie PDC	79
IV.3) Elaboration de revêtements sur supports denses et poreux	81
IV.3.1) Revêtements sur supports denses	81
IV.3.2) Revêtements sur supports macroporeux	83
IV.3.3) Revêtements sur supports mésoporeux	84
V) Appareillages et méthodes de caractérisation	87
V.1) Spectroscopie InfraRouge par Transformée de Fourier (IRTF)	87
V.2) Raman	87
V.3) RMN	87
V.4) ATG	88
V.5) DRX	88
V.6) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	88
V.7) Porosimétrie à intrusion de mercure	89
V.8) Adsorption/désorption d'azote	89
V.9) Pycnométrie à Hélium	90
V.10) Mesures de perméation gazeuse et nanoperm porométrie	90

Chapitre II: *Matériaux et méthodes*

Introduction

Ce chapitre II est un descriptif des matériaux ainsi que des protocoles de synthèses utilisés et mis en œuvre pour élaborer les matériaux décrits dans ce manuscrit. Les procédés de mise en forme, de traitement thermique ainsi que les méthodes de caractérisation sont également détaillées dans la partie « procédés et appareillages ».

Dans cette étude, un polymère, l'allylhydridopolycarbosilane ou AHPCS a été utilisé. Le chapitre III a consisté à disperser des nanodiamants et des particules de bore dans l'AHPCS alors que ce dernier a été modifié chimiquement par du bore dans le chapitre IV. Le chapitre V met en œuvre les différentes formulations préparées dans les chapitres III et IV pour générer des matériaux SiC à porosité hiérarchisée.

Ce chapitre est décomposé en cinq parties. La première concerne les différents composés utilisés lors de cette étude : réactifs, charges, solvants et polymères précéramiques. Les deuxième, troisième et quatrième parties portent sur les méthodes expérimentales, les synthèses et les préparations des précurseurs puis sur les techniques de mise en forme et de pyrolyse. Enfin la dernière partie concerne les appareillages et techniques d'analyses physico-chimiques permettant la caractérisation des matériaux synthétisés.

Chapitre II: *Matériaux et méthodes*

I) Matériaux mis en oeuvre

I.1) L'AllylHydridoPolyCarboSilane (AHPCS)

L'allylhydridopolycarbosilane ou AHPCS est un précurseur de carbure de silicium (SiC) disponible commercialement sous la référence SMP-10 [Starfire System®, USA]. L'AHPCS est un liquide visqueux de couleur jaune de formule $[\text{SiH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_{0,1}[\text{SiH}_2\text{CH}_2]_{0,9}$ ^[1]. Cette formule (Figure II.1) a été déterminée en combinant des études RMN et GPC^[2].

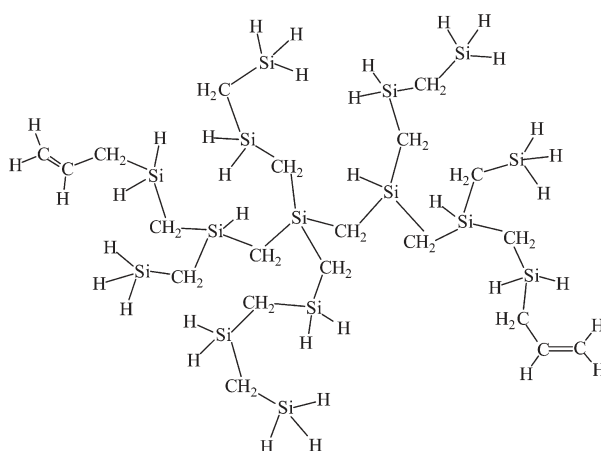


Figure II.1: Structure moyenne de l'AHPCS^[2]

L'AHPCS a une masse volumique de $0,998 \text{ g.cm}^{-3}$ et un poids moléculaire d'environ 450Da (Tableau II.1)^[3].

Densité	Viscosité (mPas à 25°C)	Point Flash (°C)	Adsorption d'humidité (%.j-1)	Tension de surface (Dynes/cm ²)
0,998	40 à 100	89	0.1 à température ambiante	30

Tableau II.1: Caractéristiques physiques de l'AHPCS SMP-10^[3]

Ce polymère est soluble dans l'hexane, le toluène et le THF. Lors de la conversion, le polymère présente une perte de masse ainsi qu'une densification causant de fortes contraintes physiques sur la céramique. Ces dernières entraînent alors la création de défauts et de fissures. Afin de remédier à ce problème, la perte de masse durant la conversion peut être réduite par l'insertion de charges dans l'AHPCS et par modification chimique de l'AHPCS. Les charges sont décrites ci-dessous.

I.2) Charges passives et actives

I.2.1) Nanodiamants (NDs) comme charges passives

Les nanodiamants (NDs) sont considérés comme des charges passives pour l’AHPCS pouvant entrer dans la conception de composites à matrice SiC afin de diminuer le retrait volumique lors de la conversion du polymère en céramique^[4,5]. Leurs caractéristiques sont décrites dans le Tableau II.2. Ils sont de structure cubique avec une taille de cristallites d’environ 4 nm agglomérés en particules aux alentours des 200 nm^[6].

Phase	Diamant cubique
Paramètre de maille	3.5550 ± 0.0006 Å
Impuretés incombustibles	1.2-1.6wt%
Taille moyenne des cristallites	4.0 nm
Taille des agglomérats en suspension dans l'eau	200 nm
Densité	3,52
Densité de la poudre brute	0,3-0,7
Surface spécifique	300-400 m ² /g
Couleur	Grise

Tableau II.2: Spécifications des nanodiamants utilisés^[6]

I.2.2) Particules de bore comme charges actives

Les particules de bore de taille submicronique introduites au sein de l’AHPCS sont fournies par la société Sigma Aldrich. Elles sont vendues sous forme de poudre de structure amorphe, de masse volumique 2,34 g/cm³, de masse moléculaire de 10,81 g/mol et nécessitent un stockage sous atmosphère inerte en boîte à gants pour éviter leur oxydation.

I.3) Les co-polymères à bloc de type polystyrène-polybutadiène-polystyrène

Les copolymères à bloc de type polystyrène-polybutadiène-polystyrène sont des triblocs (Figure II.2) commerciaux.

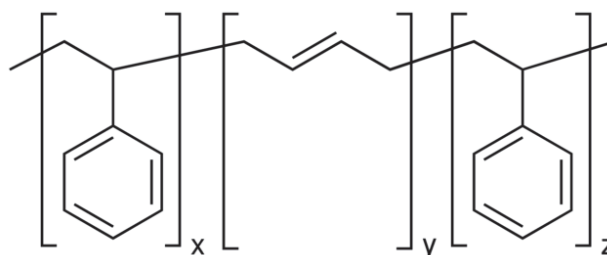


Figure II.2: Formule des triblocs polystyrène-polybutadiène-polystyrène

I.4) Réactifs et solvants utilisés

I.4.1) Diméthylsulfure de borane dans le toluène

Le diméthylsulfure de borane ($\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$) (Figure II.3) a été utilisé en tant qu'agent d'hydroboration pour une incorporation sur les chaînes allyliques de l'AHPCS^[7,8].

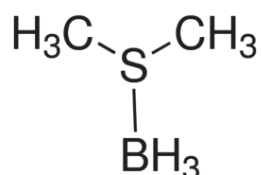


Figure II.3: Formule chimique du complexe de diméthylsulfure de borane ^[9]

Le diméthylsulfure de borane est fourni par Sigma Aldrich (2 mol/l dans le toluène, densité de 0,854 et une masse molaire de 72,95 g/mol). Il a été utilisé directement, sans purification.

I.4.2) Solvant employé : le toluène

Le Toluène a été fourni par la société Acros Organics (densité de 0,867). Il est d'une pureté de 99,8%, livré sur tamis moléculaire, sous atmosphère inerte et a été utilisé sans aucune autre procédure de purification ou de distillation^[10].

I.4.3) Additif de réaction : Le dicumylperoxyde

Le dicumylpéroxyde (Figure II.4) est un additif de synthèse qui a été introduit lors de la synthèse de pièces et de membranes microporeuses (cas des composites nanodiamants/carbure de silicium et carbure de silicium).

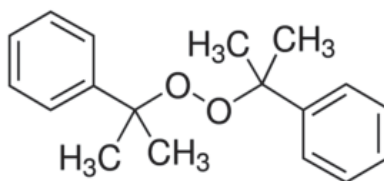


Figure II.4: Formule du Dicumylpéroxyde

Il réagit avec les sites Si-H de l'AHPCS, augmente le degré de réticulation du polymère et réduit la perte de masse lors de la conversion du polymère en céramique^[11]. Ce solide blanc, qu'il est nécessaire de conserver sous atmosphère inerte et à basse température afin d'éviter sa dégradation, est fourni par Sigma-Aldrich. Sa masse moléculaire est de 270,37 g/mol^[12,13].

II) Méthodes expérimentales

L'inconvénient majeur des polymères précéramiques est leur sensibilité à l'oxydation et à l'hydrolyse. Cette sensibilité nécessite un matériel adapté afin de réaliser les synthèses, la mise en forme et les traitements thermiques.

II.1) Rampe mixte vide/argon

L'emploi de polymères précéramiques nécessite l'utilisation d'un appareillage spécifique : des rampes mixte vide/argon.

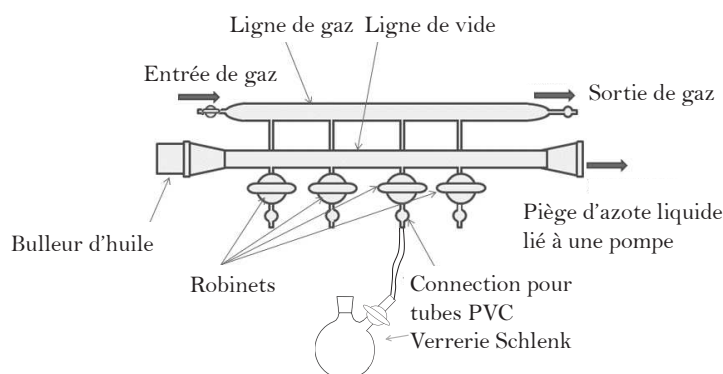


Figure II.5: Schéma de fonctionnement d'une rampe mixte vide/argon

Le principe de fonctionnement se trouve en Figure II.5. Ce dispositif est constitué de deux lignes parallèles, l'une sous pression réduite et l'autre sous argon reliées entre elles par des robinets double voies. Ce dispositif nécessite l'emploi d'une verrerie spécialisée de type Schlenk garantissant l'étanchéité et autorisant la mise sous pression réduite du dispositif. En amont de la ligne d'argon, un piège de pentoxyde de phosphore est placé afin de piéger toute humidité présente dans le gaz. Un tube en U contenant de la vaseline se trouve entre ce piège et l'entrée de la rampe afin de contrôler le débit d'argon et de vérifier l'étanchéité du système. Les deux voies de la rampe sont placées sous pression réduite avant toute manipulation afin d'enlever toute présence d'oxygène et d'humidité avant utilisation. Les connectiques sont enduites de pâte téflon afin de préserver au maximum l'étanchéité du dispositif. Cette procédure est appliquée à tout montage ainsi qu'à la voie permettant de le relier à la rampe. Enfin, la pompe à vide reliée à la rampe est protégée par un piège en verre placé dans de l'azote liquide. En fin de journée, cette dernière est arrêtée et le piège remis sous air, les voies de la rampe étant maintenues respectivement sous pression réduite et argon.

II.2) Boîte à gants

Ce dispositif permet le travail sous atmosphère contrôlée (argon) et avec des taux d'humidité et d'oxygène très bas ($> 0,1$ ppm). Contrairement à la rampe mixte vide/argon, la boîte à gants ne permet pas de travailler dans des conditions de pression réduite.



Figure II.6: Cliché d'une boîte à gants dédiée à la synthèse PDC.

Ce dispositif (Figure II.6) est composé d'un volume de travail sous argon dont un côté est vitré et équipé de deux gants à enfiler afin de pouvoir travailler. Afin de transférer du matériel et des produits, il est indispensable de respecter une procédure précise afin de ne pas polluer l'atmosphère à l'intérieur de la boîte à gants. Deux sas de tailles différentes pouvant être placés sous pression réduite, sous argon ou air sont à disposition. Lorsque le matériel est placé dans la chambre par la porte extérieure (la porte intérieure maintenue fermée) des cycles de pression réduite/argon ou trente minutes de vide dynamique sont appliqués. Cette procédure est nécessaire afin de purger les sas de tout l'oxygène et/ou de l'humidité. Des précautions particulières devront être prises avec des bouteilles ou Schlenk contenant des polymères précéramiques avant toute introduction.

Ces boîtes à gants sont principalement utilisées pour le chargement et la récupération de réactifs et produits dans la verrerie type Schlenk, pour les procédés de mise en forme et pour la préparation des échantillons à traiter thermiquement.

II.3) Fours pour traitement thermique

A ce stade, le polymère n'est toujours pas stable sous air car non transformé en céramique.

Pour cela plusieurs fours tubulaires (Figure II.7) peuvent être utilisés.

Les traitements thermiques peuvent être effectués sous vide, argon, azote ou ammoniac. La procédure est quelque peu similaire à l'utilisation d'une rampe mixte vide/argon.

Les fours doivent toujours être maintenus sous vide statique voire dynamique afin de s'affranchir de toute contamination par l'oxygène ou l'humidité. Ils sont tous équipés d'un système de refroidissement aux extrémités ainsi qu'une pompe à vide.

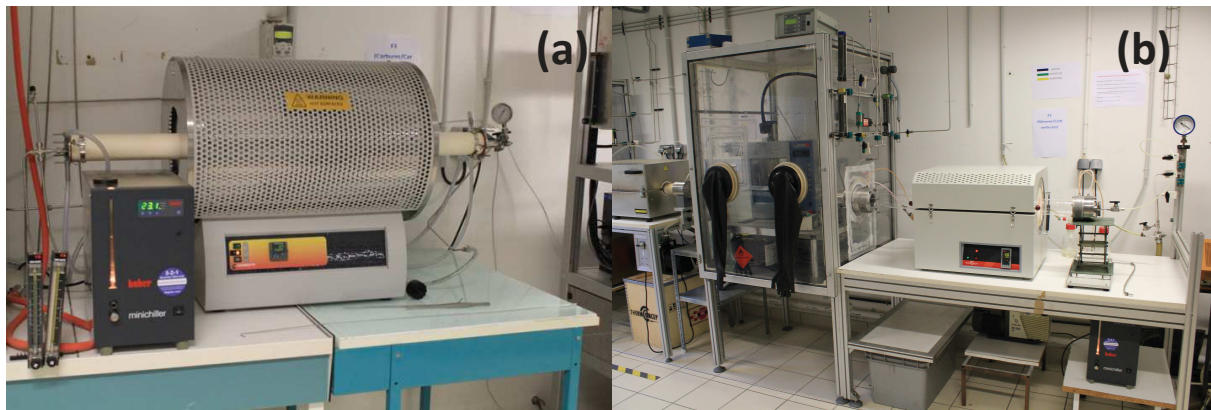


Figure II.7: Fours tubulaires pour la conversion de polymères en céramiques

Lors des procédures de chargement, les tubes sont ouverts à contre-courant d'argon pour protéger à la fois l'appareil et l'échantillon. Une fois le produit placé dans le four, un vide dynamique de 30 minutes est appliqué afin encore de s'affranchir de toute pollution et de vérifier l'étanchéité du système. Une boîte à gants est accolée et l'ouverture se fait à l'intérieur de celle-ci afin de protéger les produits très sensibles lors de leur introduction (cliché b). Les échantillons sont transférés d'une boîte à gants au four grâce à l'utilisation d'un tube étanche. Une fois la pyrolyse terminée, l'échantillon peut être sorti du four, comme lors de l'introduction, à contre courant d'argon non pas pour protéger l'échantillon mais afin de ne pas polluer le four. Ce sont grâce à ces dispositifs que sont réalisés les composites nanodiamants/SiC, les membranes microporeuses ainsi que les mousses macroporeuses dont les procédures d'élaboration vont être décrites dans la partie suivante.

III) Synthèse/préparation des précurseurs (Chapitres III, IV)

III.1) Dispersion de charges au sein de l’AHPCS

Lors de cette étude, des charges passives (nanodiamants) et actives (bore) ont été dispersées dans l’AHPCS. Le principe de base d’élaboration d’une suspension est similaire mais le protocole opératoire légèrement différent.

III.1.1) Dispersions de nanodiamants dans l’AHPCS

Les nanodiamants, sous forme de poudre, sont passivés par traitement thermique sous pression réduite pendant 16 heures à 400°C avant introduction en boîte à gants. Ils sont ensuite mélangés au DicumylPéroxyde (DCP)^[14] dans un schlenck (Figure II.8).

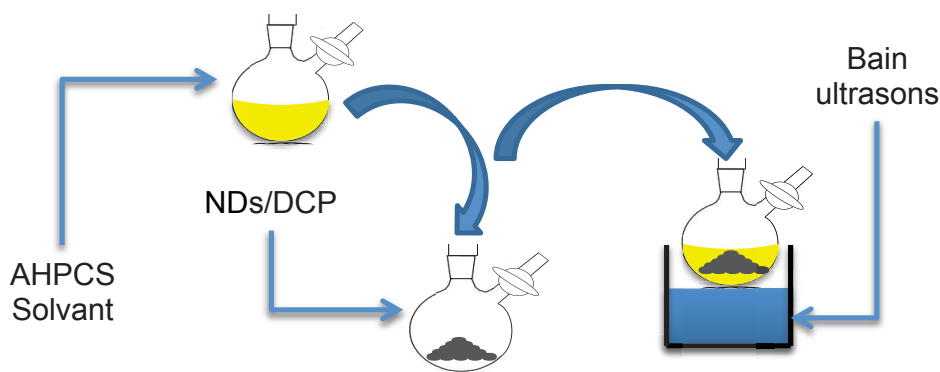


Figure II.8: Procédure de dispersion de nanodiamants au sein d'AHPCS

Simultanément, l’AHPCS est dilué avec du toluène sous atmosphère inerte, dans une verrerie de type Schlenk. En boîte à gants, la solution est additionnée au ballon Schlenck contenant les nanodiamants puis est ultrasoniquée pendant approximativement 30 minutes afin de disperser de manière homogène les particules solides dans le mélange solvant/polymère (Figure II.8). La solution peut être utilisée telle quelle ou, tout ou partie du solvant est éliminé (Figure II.9), avant les opérations de mise en forme.

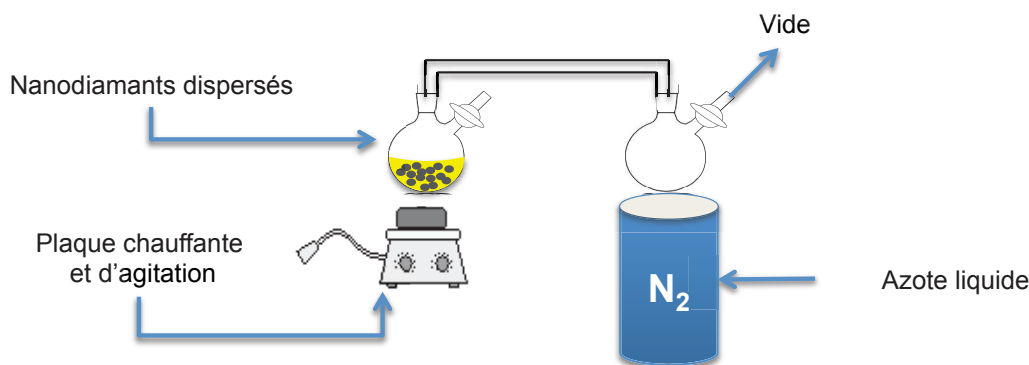


Figure II.9: Procédure d'extraction de solvant sous pression réduite

III.1.2) Dispersions de particules de bore dans l’AHPCS

Les particules sont dispersées dans un volume de toluène sous ultrasons et sous atmosphère d’argon, puis l’AHPCS est additionné avec un rapport molaire préalablement déterminé (Figure II.10).

La solution est maintenue sous ultrasons pendant 10 min. La suspension est maintenue sous ultrasons durant l’élimination sous pression réduite du toluène. La suite de la procédure est identique à celle décrite précédemment.

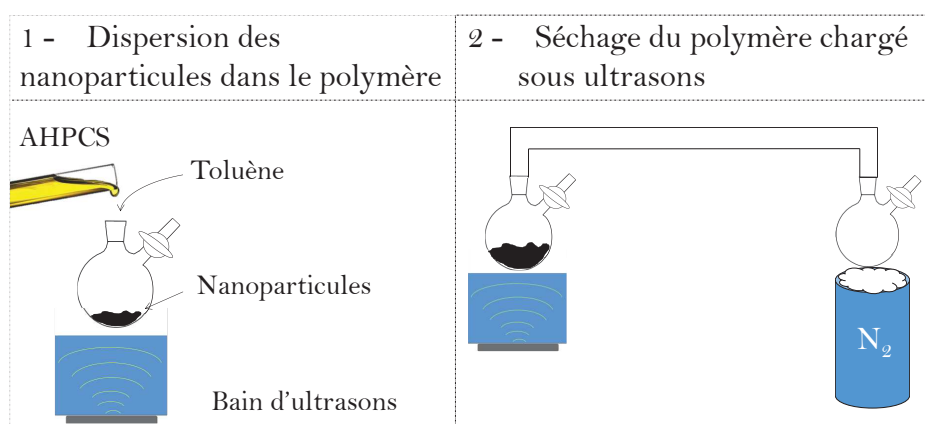


Figure II.10: Elaboration d'une suspension de particules de bore dans l'AHPCS

III.2) Addition du bore à l’échelle moléculaire dans l’AHPCS

Le but de cette étude est d’augmenter le degré de réticulation de l’AHPCS par l’introduction de bore à l’échelle moléculaire au moyen du diméthylsulfure de borane.

Le montage se compose d’un ballon Schlenk de type tricol, d’un bouchon en verre, d’un robinet en verre, d’une ampoule de coulée et de son robinet en téflon, un raccord en verre et son robinet ainsi qu’un bulleur rempli de vaseline afin de piéger les gaz de réaction. Tous les raccords et robinets (à l’exception de celui en téflon de l’ampoule de coulée) sont enduits de pâte téflon afin d’assurer une bonne étanchéité du système. Le ballon Schlenk de type tricol est surmonté d’une ampoule d’addition, elle même surmontée d’un raccord verre et robinet relié à un bulleur rempli de vaseline. Le ballon Schlenk de type tricol est relié à la rampe afin de placer le montage sous pression réduite ou sous flux d’argon. Le troisième col qui servira de voie d’addition du solvant ainsi que du polymère précéramique est bouché à l’aide d’un bouchon en verre (Figure II.11).

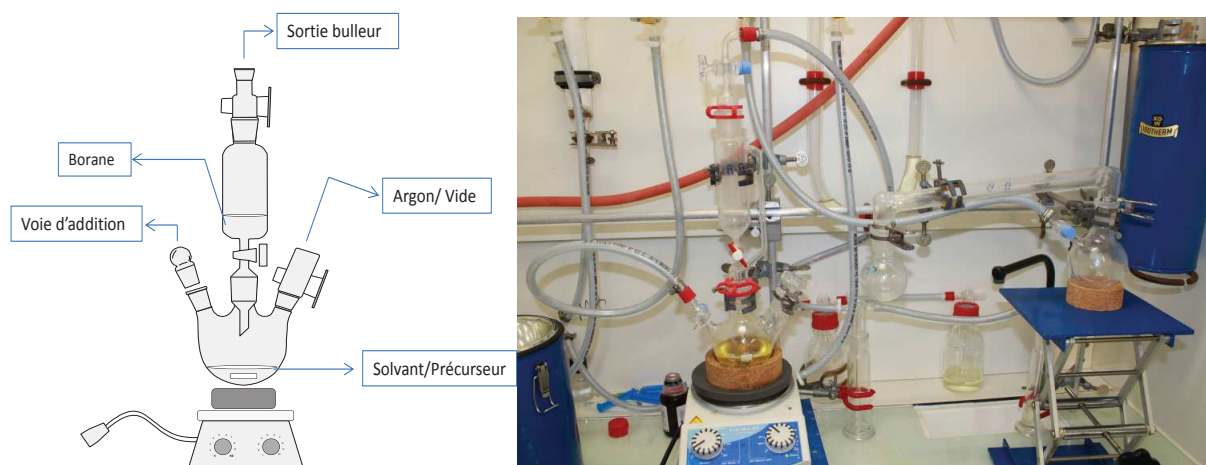


Figure II.11: Montage réactionnel et d'addition pour l'hydroboration de l'AHPCS

Le toluène est introduit sous argon dans le ballon Schlenk sec à l'aide d'une seringue en verre. Le volume de toluène est ajusté en fonction de la quantité de polymère précéramique (10% volumique d'AHPCS).

Après introduction à l'aide d'une seringue et solubilisation de l'AHPCS dans le ballon, la solution de diméthylesulfure de borane est placée dans l'ampoule de coulée. Lorsque tous les réactifs chimiques ont été introduits, le montage est placé à 0°C pour réduire la réactivité de l'AHPCS. Le borane est alors ajouté goutte à goutte (environ 1 goutte/s) sous agitation magnétique. Le système est isolé et maintenu à 0°C pour une heure environ après la fin de l'addition. La réaction est poursuivie à température ambiante sous atmosphère statique d'argon pendant deux jours.

Une fois cette dernière terminée, la deuxième étape consiste à extraire le solvant et le coproduit de réaction du polymère précéramique. Le montage de séchage est constitué d'un pont en verre, d'un ballon Schlenk et d'un ballon monocol (Figure II.12)

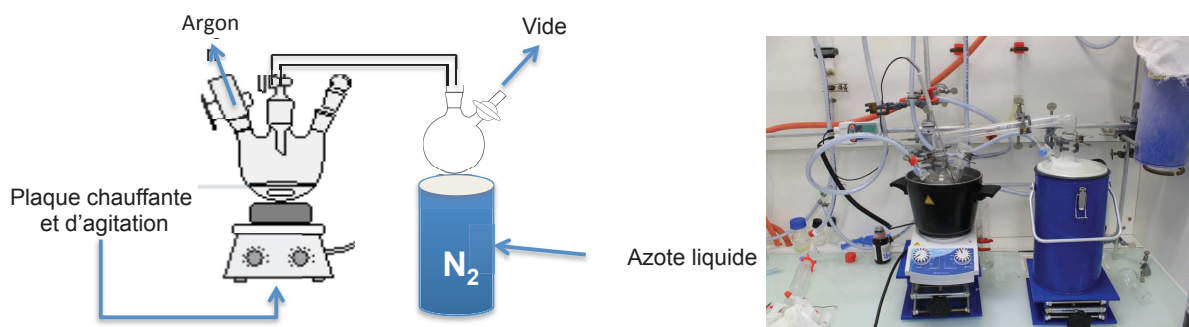


Figure II.12: Extraction de solvant lors de l'hydroboration de l'AHPCS

Le ballon Schlenk de récupération sous pression réduite est ensuite placé dans l'azote liquide afin de piéger les vapeurs de solvant. La température du tricol est progressivement augmentée pour atteindre 60°C et maintenue afin d'éliminer le coproduit (sulfure de diméthyle). Une fois le polymère débarrassé du solvant et du coproduit, le ballon Schlenk sous vide est introduit en boîte à gants afin de récupérer le polymère hydroboraté. En boîte à gants les polymères peuvent être mis en forme avant conversion en céramique.

IV) Mise en forme et pyrolyse (chapitres III, IV et V)

IV.1) Elaboration de pièces denses par moulage

Cette étape s'effectue également sous atmosphère inerte en boîte à gants avec des polymères purs ou avec des suspensions (polymères plus charges.) La quantité et la viscosité de l'AHPCS jouent ici un rôle relativement important. En effet, si le polymère est trop liquide ou au contraire trop visqueux, l'étanchéité du moule (Figure II.13) ne sera pas bonne et de nombreuses bulles et défauts peuvent apparaître lors de la réticulation ou de l'étape de pyrolyse.

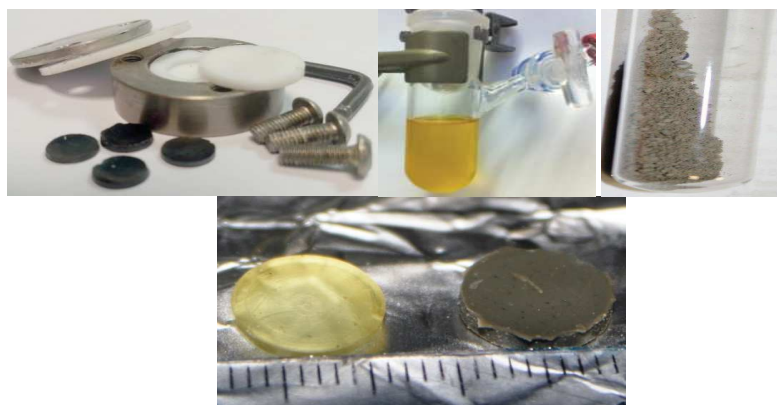


Figure II.13: Elaboration de pièces denses par moulage

Le moule a un corps en acier rempli d'une pièce en téflon afin de donner sa forme au polymère. Une fois la cavité remplie de polymère et ou de polymère/charges, une petite pièce de téflon est placée afin d'assurer l'étanchéité. Une deuxième pièce de téflon ainsi que le couvercle en métal sont disposés avant le verrouillage. Les moules remplis sont ensuite introduits dans un tube de verre étanche en les maintenant en position horizontale en vue du transfert dans le four.

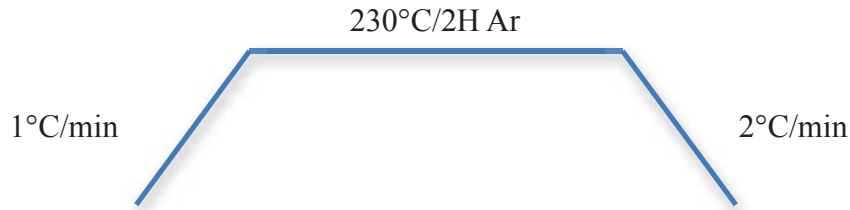


Figure II.14: Traitement thermique de réticulation

Le polymère précéramique est réticulé durant 2 heures à 230°C sous argon avec des rampes de chauffage et de refroidissement faibles, 1 et 2 °C par minute (Figure II.14). Une fois le traitement terminé, les moules sont replacés dans le tube étanche et introduits dans la boîte à gants afin de retirer les pièces. Cette procédure est nécessaire car les matériaux sont encore sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation. Le démoulage s'effectue à l'aide d'une aiguille ou d'une pince Bruxelles en prenant beaucoup de précautions afin de ne pas endommager les pièces et la partie téflon des moules. Elles sont ensuite introduites dans une nacelle en alumine puis dans le four en suivant la procédure décrite précédemment.

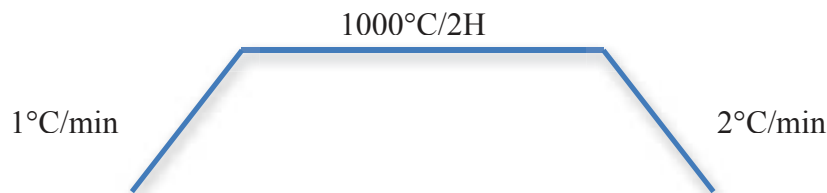


Figure II.15: Traitement thermique de pyrolyse

Les pièces sont ensuite pyrolysées sous argon à 1000°C (Figure II.15) avec les mêmes rampes de chauffage et refroidissement que précédemment. Ces dernières sont appliquées afin de réduire au maximum l'apparition de défauts et de fissures lors du refroidissement et une évacuation correcte des gaz lors du chauffage. A la suite de ces traitements des pièces denses de composites sont obtenues.

IV.2) Elaboration de mousses macroporeuses par la voie PDC

Des pièces denses à l'état polymérique sont réalisées grâce au procédé de pressage à chaud uniaxial. Leur élaboration rentre dans le cadre d'une étude préliminaire à la mise au point de mousses microcellulaires à partir de polyborocarbosilanes. Ces travaux vont notamment permettre de fixer certains des paramètres opératoires primordiaux pour l'obtention de supports macroporeux de bonne facture. Le protocole de synthèse des pièces denses et des

mousses microcellulaires est identique en tout point mis à part le mélange du polymère précéramique avec les sphères de PMMA.

Les polymères précéramiques étant très sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse, le pressage s'effectue sous atmosphère inerte en boîte à gants accolée à un four pour effectuer les traitements thermiques. Cette méthode permet un très bon contrôle de la structure du matériau ainsi que sur l'homogénéité et la dispersion en taille des pores.

Cette technique nécessite un polymère sous la forme solide, tel que l'AHPCS hydroboraté. Afin d'élaborer des mousses de carbure de silicium dopé par le bore, l'AHPCS hydroboraté est mélangé à des billes de PMMA manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate (Figure II.16) en boîte à gant.

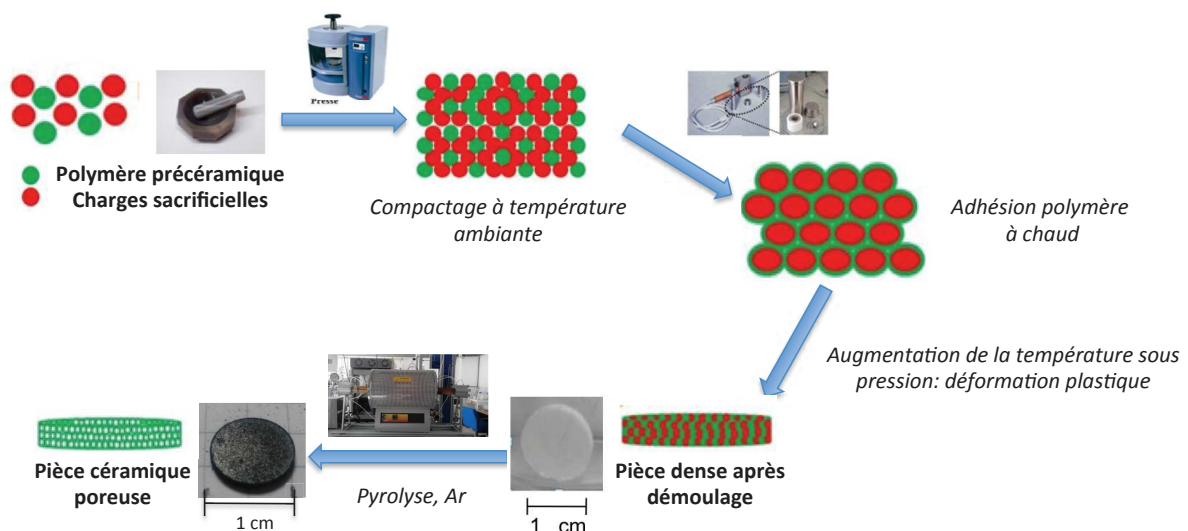


Figure II.16: Elaboration de microcellulaires par la voie PDC

Une fois le mélange homogène réalisé, la poudre est tamisée à l'aide d'un tamis de 63 μm . 250 mg de poudres de polymère ou de composite, nécessaires pour l'élaboration d'une pièce présentant une épaisseur convenable, sont pesés puis placés dans des contenants étanches. Ils sont ensuite transférés le plus rapidement possible de la boîte à gants dédiée aux synthèses à celle du pressage à chaud.

Les 250 mg de poudre sont ensuite introduits dans le moule, placés dans le four puis dans la presse pour la mise en forme. Le mélange de polymère et de sphères PMMA est tout d'abord compacté puis déformé plastiquement par la température et la pression afin d'obtenir une pièce polymérique dense (Figure II.16). La température, la pression et le rapport charges

Chapitre II: Matériaux et méthodes

sacrificielles/polymère précéramique peuvent être modifiés. Les températures et pressions désirées sont appliquées pendant une durée de trente minutes. La montée de température jusqu'à la consigne fixée se fait par paliers de 5°C à partir de la température ambiante. Lorsque les 30 minutes de pressage sont finies, la pression est relâchée et la pièce ne sera démoulée qu'une fois revenue à température ambiante.

Les pièces sont ensuite introduites dans une nacelle en alumine afin d'effectuer la conversion du polymère en céramique tout en éliminant les charges sacrificielles pour obtenir une mousse macroporeuse (Figure II.16).

La conversion du polymère en céramique couplée à la destruction des charges sacrificielles est l'étape critique de l'élaboration de ces mousses. Un des points critiques à contrôler est le processus d'évacuation des gaz de combustion des charges sacrificielles car si ces derniers sont piégés ou si leur évacuation est trop rapide, ils vont créer des macrodéfauts et entraîner une inhomogénéité de la pièce et de sa porosité. C'est afin de faciliter cette évacuation que les rampes de chauffage et de refroidissement relativement faibles sont appliquées (Figure II.17).

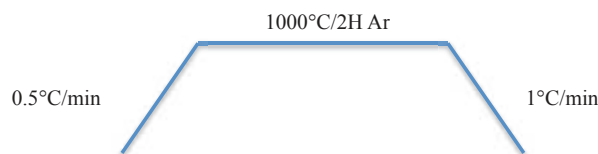


Figure II.17: Traitement thermique appliqué pour l'élaboration de mousses macroporeuses

IV.3) Elaboration de revêtements sur supports denses et poreux

IV.3.1) Revêtements sur supports denses

Les revêtements sur supports denses tels que des wafers de silicium sont effectués par trempage-tirage dans une boîte à gants dédiée. Les substrats sont traités thermiquement sous vide afin d'en retirer toutes les molécules d'eau adsorbées sur la surface. Ces revêtements sont réalisés par la méthode dite de « trempage tirage » pouvant être divisée en trois étapes (Figure II.18).

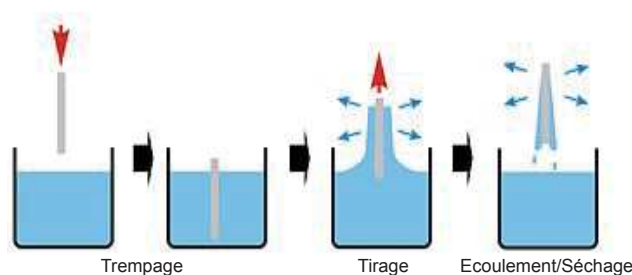


Figure II.18: Différentes étapes du procédé de trempage-tirage

La première étape, qui a peu d'influence sur l'épaisseur finale du film est l'immersion du support et le séjour du substrat pour une durée précise dans la solution. La deuxième étape consiste à retirer le substrat de la solution à vitesse contrôlée. Le liquide est drainé et le solvant s'évapore de la partie émergée. La troisième étape est l'évaporation totale du solvant. La présence de solvant sur le substrat lors du traitement thermique peut provoquer des défauts et une porosité non désirée au sein des films minces. Plusieurs phénomènes physiques entrent en jeu lors du retrait du substrat. Le support entraîne une partie du polymère sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du support est entraînée lors de l'ascension tandis que, l'autre retourne dans la solution. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du revêtement. Elle dépend de plusieurs paramètres: la viscosité de la solution, le temps de séjour du substrat au sein de la solution, la vitesse de retrait, la gravitation, la résultante des forces des tensions superficielles et du gradient de concentration. L'appareil utilisé, disposé en boîte à gants, permet de moduler une vitesse verticale allant de 0,1 à 15,5 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Une fois mis en forme, l'échantillon est placé dans une nacelle en alumine, mise dans un tube en verre en vue de procéder à la pyrolyse. Le traitement thermique s'effectue à des températures comprises entre 800 et 1000°C avec des rampes de chauffe et de refroidissement faibles afin de minimiser les contraintes physiques décuplées sur film mince et favoriser l'écoulement des gaz. Ce mode opératoire peut être transposé à l'élaboration à des supports poreux destinés à être infiltrés par des polymères précéramiques afin de réduire leur taille de diamètre de pores ou afin de les fonctionnaliser.

IV.3.2) Revêtements sur supports macroporeux.

Les études de dépôt d'une couche mésoporeuse ont été effectuées à l'aide de tubes α -Al₂O₃ de la firme PALL EXEKIA (Figure II.19). Ils présentent une structure multicouche, la matrice du tube est composée de pores d'un diamètre de 10 micromètres revêtue de deux couches respectivement de 0,8 et 0,2 micromètres.

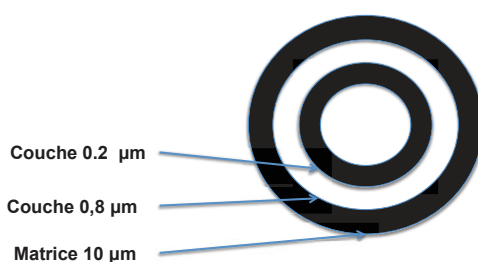


Figure II.19: Vue en coupe d'un tube PALL EXEKIA macroporeux

Ces tubes macroporeux seront utilisés dans le cadre de l'élaboration d'un revêtement de carbure de silicium qui sera effectué selon la méthode d'auto-assemblage.

La première étape du procédé est l'élaboration de la solution Copolymère/Polymère précéramique/Solvant. Le copolymère est dissous dans une quantité appropriée de solvant alors que, dans une deuxième solution, le polymère précéramique est solubilisé. Les deux solutions sont alors mélangées et laissées sous agitation pendant 12 heures minimum. Une telle procédure est due aux grandes viscosités du copolymère bloc dissous dans le toluène ainsi que celle du polymère précéramique. Il est primordial de maintenir une agitation correcte afin d'obtenir un mélange homogène. Cette procédure ainsi que le dépôt doit se dérouler sous atmosphère inerte en raison de la sensibilité des polymères précéramiques. Dans cette étude, un monodépôt sera réalisé selon la procédure décrite dans la partie suivante. La particularité réside dans le fait d'appliquer un temps de contact entre le substrat et la solution le plus court possible (simple « aller-retour ») afin de limiter au maximum l'infiltration au sein du support. Le volume de solution afin de réaliser la mise en forme dans des conditions optimales est de 10 ml.

Le dépôt est ensuite converti en céramique par traitement thermique sous argon (Figure II.20). Il comporte 3 paliers de températures à 120°C, 450°C et 1000°C respectivement de 24, 1 et 2 heures. Le palier à 120°C est effectué afin de bien éliminer toute trace de solvant et également de solidifier correctement le revêtement à la surface du support sans créer de perte de masse du polymère précéramique ou du copolymère.

Le deuxième palier a pour but d'éliminer le copolymère et de réticuler le polymère précéramique.

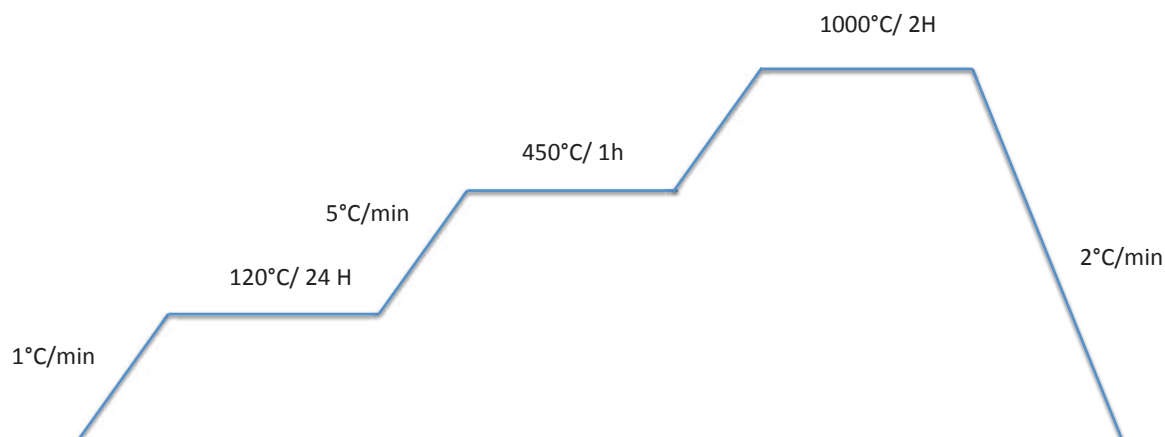


Figure II.20: Traitement thermique appliqué pour l'élaboration de revêtements mésoporeux

La montée en température est ici rapide afin d'éviter un effondrement de la structure et de bien conserver la forme donnée au polymère précéramique. Ensuite l'ensemble est converti en céramique par pyrolyse à 1000°C. Ce traitement est effectué sous une atmosphère d'argon

IV.3.3) Revêtements sur supports mésoporeux

Ce procédé est utilisé dans le cadre de l'élaboration de films microporeux sur des supports tubulaires asymétriques constitués d'alumine de structure type alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Figure II.21).

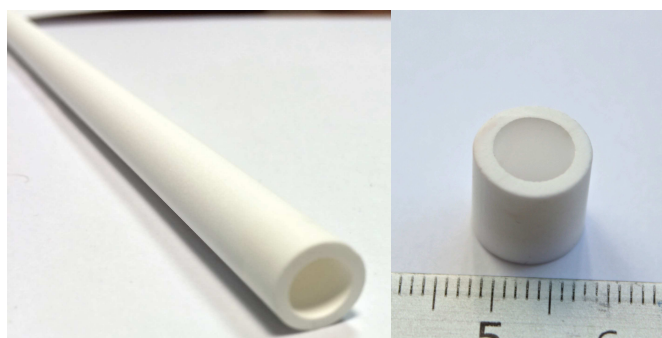


Figure II.21: Support tubulaire macroporeux PALL Exekia en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ces supports sont fournis par PALL EXEKIA et sont composés de plusieurs couches dont les diamètres de pores les moins importants sont à l'intérieur (Figure II.22). Ils sont composés

d'une matrice de 10 micromètres revêtue de deux couches intermédiaires présentant une taille de pores respectivement de 0,8 et 0,2 micromètres.

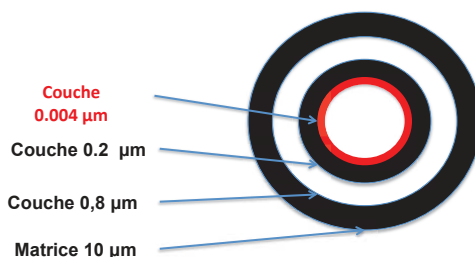


Figure II.22: Vue en coupe (dessus) d'un tube PALL EXEKIA alumine alpha 4nm

Le principal avantage de ces tubes est la présence d'une couche mésoporeuse de 4 nm en α - Al_2O_3 et non gamma (γ) comme dans la plupart des produits commerciaux. Cela procure un gain de stabilité en température ainsi qu'une diminution des contraintes mécaniques lors de la pyrolyse des polymères précéramiques.

Avant toute manipulation, ces deux types de tubes doivent être découpés à l'aide d'une scie à fil diamanté afin de préparer des supports d'environ 1,5 cm alors que les tubes bruts mesurent 20 ou 75 cm. Une fois découpés, ils sont nettoyés à l'aide d'eau brute puis déminéralisée et enfin placés dans un bécher d'acétone afin de subir un traitement ultrasons d'un minimum de 30 minutes. Une fois séchés à l'étuve, ils sont traités à 600°C pendant 2 heures sous vide dynamique afin d'éliminer toute trace d'eau ou d'oxygène avant l'introduction en boîte à gants.

Le procédé de « trempage-tirage » a été adapté de manière que le polymère précéramique soit uniquement introduit dans la paroi intérieure mésoporeuse du substrat.

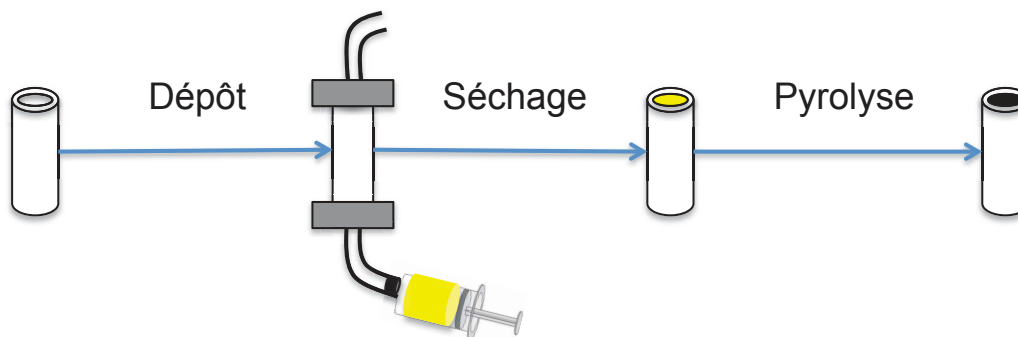


Figure II.23: Procédé de dépôt en phase liquide sur tube méso ou macroporeux

Une fois le tube « passivé », il est fixé sur deux raccords téflons et placé en position verticale (Figure II.23). Une seringue remplie du polymère ou de la suspension charges/polymère est

fixée en bas du montage. La solution est ensuite injectée dans l'ensemble du tube et y séjourne durant un temps bien déterminé. Le liquide est retiré à vitesse constante par aspiration à l'aide de la seringue. Une fois ce dépôt effectué, les raccords sont enlevés et le tube est disposé pendant 30 min dans une nacelle alumine afin de laisser s'évaporer le solvant. La suite du processus est commune avec les méthodes décrites précédemment. Ce mode opératoire s'applique si un seul dépôt est nécessaire. La méthode sera modifiée pour l'élaboration de membranes nécessitant plusieurs dépôts. Etant difficile de déposer une couche de polymère précéramique homogène sur une surface céramisée à cause de la faible adhérence, une première couche est donc seulement réticulée pour conserver certaines fonctions réactives et ainsi une affinité entre la solution déposée et la surface sans toutefois re-dissoudre le premier film déposé.

La procédure de dépôt et de séchage est identique mais une simple réticulation à 300°C sous argon est effectuée au lieu d'une pyrolyse (800-1000°C) (Figure II.24).

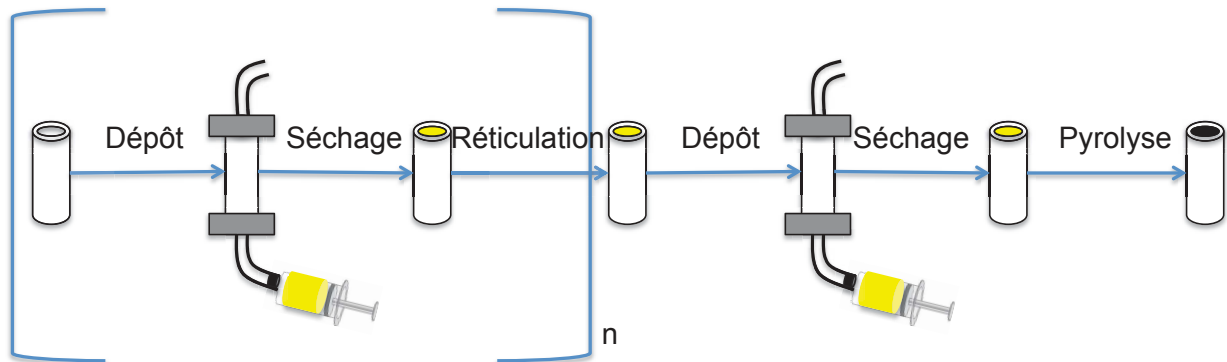


Figure II.24: Procédure de multi-dépôts en phase liquide sur des tubes macro ou mésoporeux

Ce procédé s'applique à l'élaboration de céramiques de types carbures et de composites via l'utilisation de solutions de polymère/solvant ou de suspensions polymère/charges/solvant. Le temps de contact des solutions est de 30 secondes, alors qu'il est quasiment nul pour les suspensions. Ce procédé s'applique sur des tubes d'une longueur de 1 à 6 cm qu'ils soient ou non émaillés aux extrémités. De l'AHPCS dopé par le bore à l'état moléculaire ainsi que des suspensions de Nanodiamants/AHPCS et Bore/AHPCS ont été déposés par cette technique. Toutes ces expériences ont été réalisées sur des tubes PALL EXEKIA présentant une couche mésoporeuse de 4 nm.

V) Appareillages et méthodes de caractérisation

V.1) Spectroscopie InfraRouge par Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge. Elle permet via la détection de vibrations caractéristiques, d'identifier les fonctions chimiques présentes dans un composé liquide ou solide. La position des bandes de vibration dépend en particulier de la différence d'électronégativité et de la masse atomique des atomes ainsi que du type de liaison interatomique. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer des bandes d'absorption caractéristiques.

L'appareil utilisé pour l'analyse d'échantillons dispersés dans une pastille de KBr est de type IRTF Nexus. Les polymères étant sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse, la procédure de pastillage est effectuée en boîte à gants. L'analyse peut également être effectuée à l'aide d'un module Attenuated Total Reflectance (ATR) pour l'étude des céramiques.

V.2) Raman

La spectroscopie Raman est une spectrométrie optique (diffusion inélastique de lumière) mettant en évidence les vibrations moléculaires. Elle est complémentaire à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge afin d'étudier la structure des composés. Les analyses ont été effectuées sur un appareil Horiba-Jobin Yvoni modèle LABRAM 1B composé d'un laser Ar/Kr de 100 mW à 647,1 nm.

V.3) RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire en solution ou à l'état solide permet de déterminer l'environnement chimique des différents noyaux. Les RMN en solution ont été réalisées sur un appareil Bruker avance 3000 et les RMN solide sur un spectromètre Bruker AVANCE 300 à la fréquence de 30,44, 75,51 et 59,66 MHz pour les noyaux ^{15}N , ^{13}C et ^{29}Si respectivement. Les acquisitions de spectres en RMN solide ont été enregistrées en rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) afin de s'affranchir des interactions résiduelles (non moyennées par le mouvement brownien comme en RMN à l'état liquide). Les échantillons ont été placés dans des rotors en zircone de 7 ou 4 mm de diamètre et mis en rotation à la vitesse de 5 ou 10 kHz. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit des spectres RMN des

hétéronoyaux de faible abondance naturelle (^{13}C), la séquence de polarisation croisée a été utilisée. Cette séquence consiste en un transfert d'aimantation, pendant un temps de contact noté t_{cp} , d'un noyau abondant I (ici ^1H) vers un noyau rare S (^{13}C) par le biais du couplage dipolaire I-S.

V.4) ATG

L'analyse thermogravimétrique consiste à tracer et calculer la variation de masse entre l'échantillon en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. L'échantillon (environ 60 mg) est introduit dans une nacelle en silice en boîte à gants. Une fois la nacelle placée dans l'appareil (Setaram system (modèle TGA 92 16.18 92)), la mesure est effectuée sous argon, de température ambiante jusqu'à 1000°C avec des rampes de chauffage puis de refroidissement de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

V.5) DRX

La Diffraction des Rayons X a été utilisée afin de caractériser les structures physiques des céramiques élaborées ainsi que leur comportement en fonction de la température. L'appareil utilisé est de type Philips PW 3040/60 X'pert PRO, équipé d'un diffractomètre de type Bragg-Brentano.

V.6) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été utilisée afin de caractériser les textures, les aspects de surface ou encore l'épaisseur de la matière déposée sur un substrat dans le cadre de l'élaboration de membranes pour la purification de l'hydrogène. Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

Les images obtenues à l'aide d'un microscope de marque Hitachi de modèle S-4800 haute résolution 1,0 nm à 15kV et 1,4 nm à 1 kV, imagerie SE/BSE mode STEM, ont surtout été utilisées pour observer l'influence des différents paramètres sur la qualité des membranes

microporeuses élaborées.

V.7) Porosimétrie à intrusion de mercure

Cette technique est basée sur le fait que le mercure ne mouille pas et qu'il ne dissout pas la surface des solides. L'angle de contact, avec pratiquement tous les solides, étant supérieur à 90° (135 à 140°), il est nécessaire d'exercer une pression pour faire pénétrer le mercure dans les pores, les plus grands étant remplis en premier. Une mesure de porosimétrie par intrusion de mercure consiste à placer un échantillon de masse connue de poudre dans la cellule de mesure. L'échantillon est ensuite mis sous vide pour être débarrassé des gaz qu'il contient. Puis, la cellule est remplie par le mercure qui enveloppe le solide sans entrer dans les pores car la pression exercée est faible. Connaissant le volume de la cellule vide et celui du mercure injecté, le volume correspondant à l'échantillon (volume du solide et pore contenus) peut alors être calculé. Par la suite, la pression exercée sur le mercure augmente par paliers successifs. À chaque palier, le volume de mercure injecté est mesuré lorsque l'équilibre est atteint. En général, ce volume correspond au volume de pores dont le rayon est compris entre deux valeurs qui peuvent être liées aux pressions correspondantes. Ces informations permettent d'établir la distribution de taille des pores. De même, en supposant que les pores sont de forme cylindrique, la surface interne des pores concernés peut être calculée. Un appareil de type AutoPore IV 9500 de marque Micromeretics a été utilisé.

V.8) Adsorption/désorption d'azote

La méthode la plus habituelle consiste à laisser entrer un gaz appelé adsorbat dans une ampoule contenant l'échantillon de solide de poids connu (adsorbant). Le solide doit être préalablement séché, pesé et débarrassé de tout gaz issu de l'atmosphère, par le chauffage puis la mise sous vide de l'échantillon. L'ensemble est plongé dans un récipient rempli d'azote liquide, de sorte que la température du solide demeure constante et égale à celle de l'azote liquide. Ensuite, l'adsorbat (le plus souvent l'azote) est admis par quantités déterminées et croissantes dans la cellule de mesure. La quantité de gaz adsorbé lorsque la pression de l'adsorbat dans la phase gazeuse a atteint l'équilibre, est mesurée à chaque étape, par des techniques volumétriques ou pondérales. La quantité de gaz adsorbé lorsque la pression de l'adsorbat dans la phase gazeuse a atteint l'équilibre est calculée. L'ensemble des états d'équilibre à température constante, mesurés pour différentes valeurs de pression, appelé

isotherme d'adsorption, est alors établi. Cet isotherme est une caractéristique de la surface étudiée et peut prendre, selon la complexité de la surface des formes plus ou moins compliquées. Des appareils ASAP-2010 et 2020 de la marque Micromeretics ont été utilisés.

V.9) Pycnométrie à Hélium

Le pycnomètre mesure la quantité ou le volume de gaz déplacé. Les volumes de cellules sont supposés être à température ambiante. La pression est contrôlée lors du remplissage de la chambre contenant l'échantillon puis après ouverture sur une seconde chambre vide dite d'expansion. La création de pression permet de déterminer le volume de la phase solide. La masse étant préalablement mesurée et connaissant le volume, la masse volumique de l'échantillon peut être facilement calculée. L'appareil utilisé est un pycnomètre à hélium Accupyc 1330 de la marque Micromeretics.

V.10) Mesures de perméation gazeuse et nanoperm porométrie

Ce type de caractérisation est mise en œuvre afin de quantifier les aptitudes à la séparation de gaz de la membrane. Le dispositif expérimental est constitué d'une arrivée de gaz, d'un module dans un four dans lequel est placée la membrane puis des débitmètres en sortie du dispositif. Les membranes utilisées pour ces mesures sont tubulaires et doivent mesurer 6 cm de longueur et être émaillées sur 1 cm aux deux extrémités. L'étanchéité de la membrane dans le module est assurée par des joints en graphite en raison des hautes températures pouvant être appliquées. Les débits de gaz sortant sont donc mesurés pour diverses températures et pressions appliquées entre l'alimentation et l'évacuation de gaz. Les mesures n'ont pas été effectuées à l'aide d'un mélange de gaz mais avec des gaz purs. Les différentes sélectivités sont calculées en effectuant le rapport des perméances des deux gaz concernés.

Les mesures de nanoperm porométrie permettent de mesurer des diamètres de pores de l'ordre de 0,5 à 50 nm. Contrairement à la porosimétrie à intrusion de mercure, cette technique est non destructive car elle met en jeu de l'air. Si de la vapeur d'eau se condense dans les volumes poreux comme décrit par l'équation de Kelvin dans le cadre de la condensation capillaire, tous les pores plus petits que le diamètre de Kelvin sont remplis d'eau condensée en relation avec l'humidité de l'air entraînant une baisse de la perméance l'air.

$$\frac{\ln P}{P_0} = -\frac{2\gamma V}{rkRT} \cos\theta$$

γ : tension de surface du liquide (ici le gaz adsorbé et condensé) sur la surface

V : volume molaire de l'adsorbat sous forme liquide

θ : angle de contact liquide/surface

r_k : rayon r_k de pores cylindriques

La distribution de la taille des pores d'une membrane poreuse peut être estimée sur le taux de diminution de la perméance de l'air et la taille des pores calculée à partir de la loi de Kelvin pour la condensation capillaire.

Références

- [1] S. Kaur, R. Riedel, E. Ionescu, *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 3571-3578.
- [2] L. V. Interrante, K. Moares, Q. Liu, M. Lu, A. Puerta, L. G. Sneddon, *Pure Applied Chemistry* **2002**, *74*, 2111-2117.
- [3] S. Systems.
- [4] P. Sellappan, L. Toma, G. Miehe, F. Célarié, T. Rouxel, R. Riedel, *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, *95*, 545-552.
- [5] C. Moysan, R. Riedel, R. Harshe, T. Rouxel, F. Augereau, *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, *27*, 397-403.
- [6] <http://www.adamasnano.com/pozeo.html>.
- [7] A. R. Puerta, E. E. Remsen, M. G. Bradley, W. Sherwood, L. G. Sneddon, *Chemistry Materials* **2003**, *15*, 478-486.
- [8] Z. Yu, M. Huang, Y. Fang, R. Li, J. Zhan, B. Zeng, G. He, H. Xia, L. Zhang, *Reactive and Functional Polymers* **2010**, *70*, 334-339.
- [9] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/179825?lang=fr®ion=FR>.
- [10] M. L. Braun, R. A. Braun, R. Crissman, M. Opperman, R. M. Adams, *Journal of Organic Chemistry* **1971**, *36*, 2388-2389.
- [11] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/244511?lang=fr®ion=FR>.
- [12] E. A. Chernyshev, S. A. Bashkirova, I. I. Raisin, T. V. Tikhonovich, L. V. Ul'yanova, in *MiCC90*, Moscow, **1990**.
- [13] T. Konegger, R. Patidar, R. K. Bordia, *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, *35*, 2679-2683.
- [14] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/329541?lang=fr®ion=FR>.

Chapitre III : *Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir*

Chapitre III : *Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir
de l'AHPCS*

Sommaire

Introduction	99
I) De l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) au carbure de silicium (SiC).....	101
I.1) Caractérisation structurale de l'AHPCS.....	102
I.1.1) Spectroscopie InfraRouge par Transformée de Fourier (IRTF).....	102
I.1.2) Spectroscopie RMN en solution.....	103
I.2) Pyrolyse de l'AHPCS à haute température sous argon.....	105
I.3) Mise en forme de l'AHPCS et élaboration de matériaux 2D et 3D poreux	109
I.3.1) Elaboration de mousses SiC 3D	109
I.3.2) Elaboration de matériaux 2D.....	110
I.3.2.1) Description du procédé.....	110
I.3.2.2) Propriétés du revêtement SiC	111
I.3.3) Elaboration de matériaux 3D (matériaux denses et macroporeux)	113
II) Elaboration de composites à matrice SiC	116
II.1) Introduction de charges passives et actives dans l'AHPCS.....	117
II.2) Elaboration de pièces denses à partir d'un mélange NDs@AHPCS	118
II.2.1) Caractérisation des nanodiamants	119
II.2.1.1) Mesure de densité.....	119
II.2.1.2) Comportement en température.....	119
II.2.1.3) Diffraction des Rayons X.....	120
II.2.2) Préparation des nanocomposites NDs@SiC	120
II.2.2.1) Stabilité des NDs dans l'AHPCS.....	120
II.2.2.2) Elaboration de pièces massives et retrait volumique	122
II.3) Elaboration de pièces denses à partir d'un mélange BPs@AHPCS.....	125
II.3.1) Préparation des mélanges BPs@AHPCS	125
II.3.2) Conversion polymère-céramique et caractérisation des produits intermédiaires de pyrolyse	126
II.3.3) Caractérisation des échantillons BPs@SiC_X_Y	130
Conclusion.....	136

Nomenclature

AHPCS : AllylHydridoPolyCarboSilane
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
GPC : Gaz Phase Chromatography
THF : TétrahydroFurane
H : Hydrogène
Si : Silicium
C : Carbone
O : Oxygène
B: Bore
NDs : NanoDiamants
BH₃.SMe₂ : DimethylSulfure de Borane
PMMA : PolyMéthylMétacrylate
PDC : Polymer Derived Ceramics
SiC : Carbure de Silicium
 α -SiC : Phase α (hexagonale) du carbure de silicium
 β -SiC : Phase β (cubique) du carbure de silicium
IRTF : InfraRouge par Transformée de Fourier
ATG : Analyse ThermoGravimétrique
DRX : Diffraction des Rayons X
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
DPF : Diesel Particule Filter
DTG : Diferential ThermoGravimetric
BPs : Particules de Bore
B₄C : Carbure de Bore
NDs@AHPCS: Suspension de nanodiamants dans l'AHPCS
NDs@SiC: Composite nanodiamants/SiC
BPs@AHPCS: Suspension de nanoparticules de bore dans l'AHPCS.
BPs@SiC: Composite Bore/SiC
TiN : Nitrure de Titane
ZrN : Nitrure de Zirconim
PCS : Plycarbosilane
DCP : Dicumyl Peroxide

Introduction

La nécessité d'une pureté accrue de l'hydrogène, associée à une demande en augmentation depuis quelques années, a poussé les industriels et les équipes de recherche à développer des procédés moins énergivores et relativement faciles à mettre en œuvre. Les techniques de séparations membranaires couplées au vaporéformage du méthane semblent être aujourd'hui et dans un futur proche la solution pour produire de l'hydrogène pur. Cependant, l'inconvénient majeur de ce dispositif est la nécessité de mettre au point un matériau résistant chimiquement, physiquement et thermiquement aux conditions imposées tout en présentant de bonnes propriétés de séparation entre l'hydrogène et les mono et dioxyde de carbone. L'un des candidats prometteurs pour composer la membrane permselective est sans nul doute le carbure de silicium (SiC). Cependant, ce dernier doit présenter une structure de type amorphe afin d'être efficace. La voie dite des polymères précéramiques (PDCs) est la méthode de choix pour préparer un tel matériau.

Ce troisième chapitre est consacré à la synthèse de SiC par la voie PDCs à partir d'un polymère commercial, l'AllylHydridoPolyCarbosilane (AHPCS)^[1-3]. La première partie de ce chapitre se focalisera sur la description de ce polymère, sa caractérisation détaillée et sa capacité à être mis en forme. Cette étude nous a semblé indispensable pour mener à bien les études développées dans les deuxièmes et troisièmes parties de ce chapitre ainsi que dans les chapitres IV et V.

La deuxième partie de ce chapitre se consacrera à la problématique principale liée à la conversion de l'AHPCS en SiC, *i.e.*, le retrait volumique^[1]. Les solutions envisagées afin de combattre ce retrait volumique seront alors exposées et les travaux relatifs seront décrits dans la troisième partie du chapitre III. Ces solutions consistent en l'introduction de charges passives et actives de type nanodimants (NDs) et bore (BPs).

I) De l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) au carbure de silicium (SiC)

L'AllylHydridoPolyCarboSilane (AHPCS) a été synthétisé afin de pallier les problèmes inhérents à l'utilisation des polycarbosilanes; à savoir une présence d'un fort taux de carbone libre avec le carbure de silicium (SiC) après une pyrolyse sous argon à 1000-1200°C ainsi que la présence d'oxygène qui altère les propriétés du SiC^[4-6]. Ce composé est commercialisé sous le nom SMP-10 par la firme Starfire (New York, USA). La formule (Figure III.1)^[7] consiste en un enchainement d'unités SiH₂ et de groupements CH₂. Une partie des fonctions SiH₂ est substituée par des groupements allyliques afin d'améliorer l'auto-réticulation à basse température.

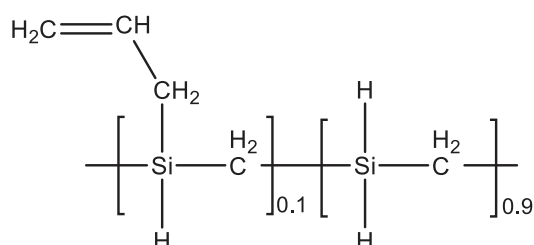


Figure III.1: Formule moyenne de l'AHPCS^[7]

Ces groupements réactifs sont également très utiles pour le greffage et l'introduction d'hétéroatomes tels que le bore par hydroboration comme nous le verrons plus précisément dans le chapitre IV de ce manuscrit. Cette formule ne représente pas exactement la structure du polymère. En effet, la structure moyenne (Figure III.2) a été établie dans la littérature par RMN et par chromatographie en phase gazeuse^[8].

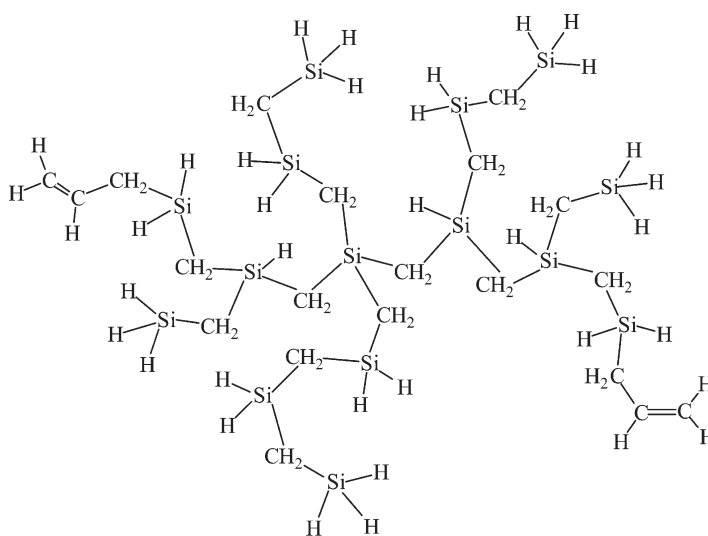


Figure III.2: Structure moyenne de l'AHPCS^[8]

La présence de groupements SiH₃ non notifiée dans la formule ainsi que des deux groupements allyliques de bouts de chaîne est à noter. Afin de préciser cette structure chimique, des caractérisations ont été réalisées par RMN en solution et spectroscopie IRTF.

I.1) Caractérisation structurale de l’AHPCS

I.1.1) Spectroscopie InfraRouge par Transformée de Fourier (IRTF)

L’AHPCS étant liquide, ce dernier est placé entre deux fenêtres de bromure de potassium et préparé sous atmosphère inerte en boîte à gants pour la caractérisation par IRTF. Le spectre correspondant est présenté sur la Figure III.3.

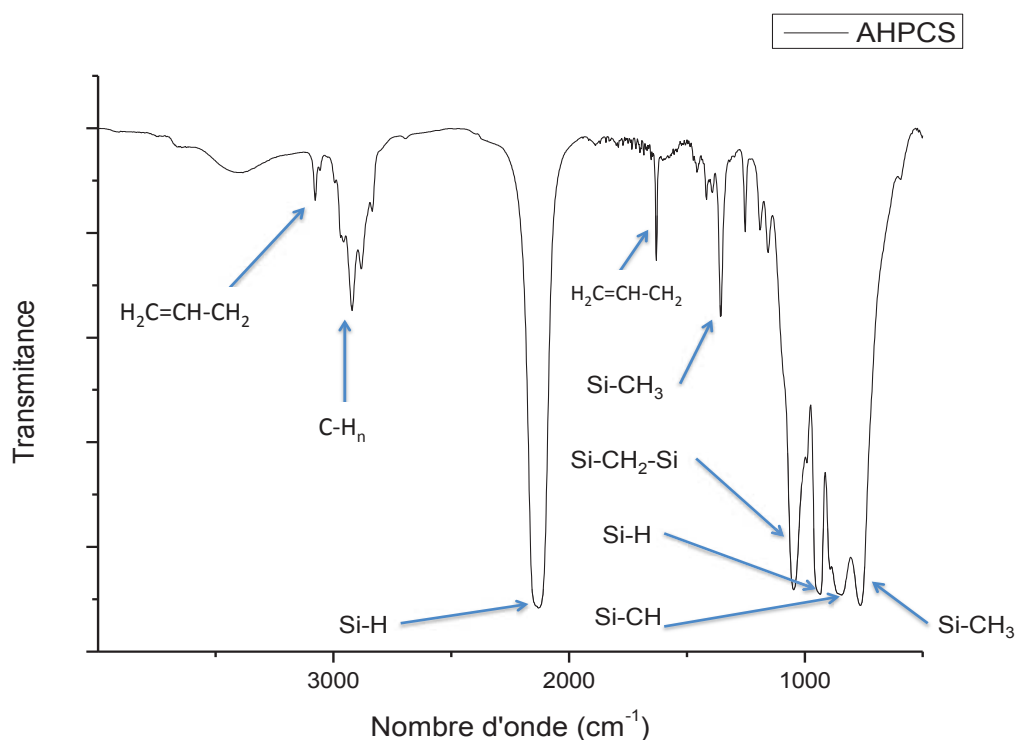


Figure III.3: Spectre IRTF de l'AHPCS

Les sites réactifs allyliques de fin de chaînes sont présents et caractérisés par des pics correspondant aux vibrations d'élongation et de déformations respectivement à 1630 et 3020 cm⁻¹. Les fonctions SiH sont identifiées (absorption à 2120 cm⁻¹). La présence de liaisons Si-CH₂-Si, caractéristiques du squelette, est référencée par les bandes d'absorption à 830 et 1040 cm⁻¹[9]. Les liaisons C-H dans les groupements CH_n (1 ≤ n ≤ 3) sont identifiés entre 2925 et 3030 cm⁻¹. Alors que la structure de l'AHPCS présentée sur les figures III.1 et III.2 ne met pas en évidence les groupements CH₃, ceux-ci sont clairement identifiés dans le spectre IRTF autour de 1250 cm⁻¹. Ils sont liés à l'élément Si rendant compte ainsi d'une structure plus complexe que celles proposées sur les figures III.1 et III.2 qui sera étudiée par RMN.

I.1.2) Spectroscopie RMN en solution

Afin de compléter l'analyse structurale de l'AHPCS, une caractérisation par RMN liquide du ^{13}C , du ^{29}Si et ^1H a été effectuée.

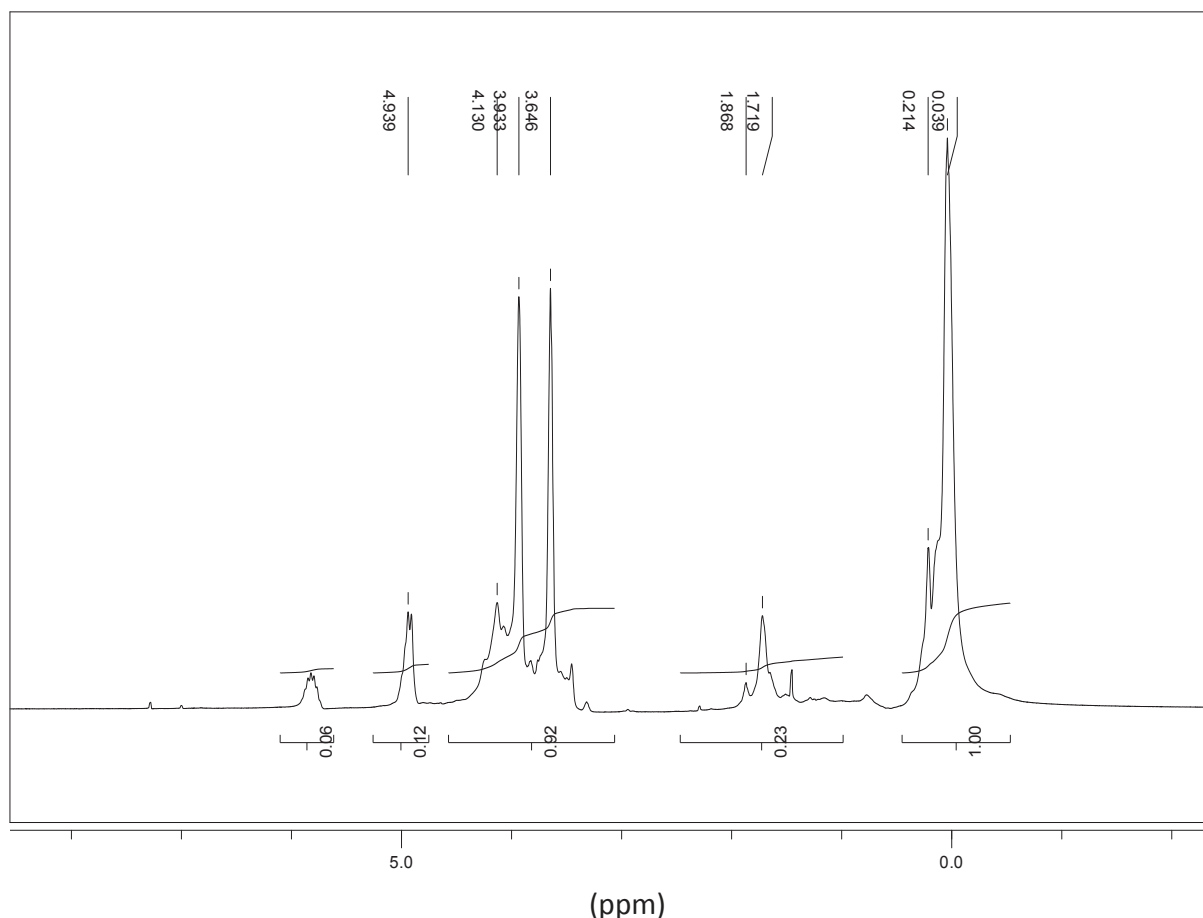


Figure III.4: Spectre RMN ^1H (CDCl_3) de l'AHPCS

Les protons des groupements allyliques apparaissent à des déplacements chimiques de 4,9 et 5,8 ppm sur le spectre RMN ^1H (Figure III.4). La présence des protons dans les groupements SiH est confirmée par l'apparition d'un massif centré à 3,7 ppm. Les groupements CH_2 liés au silicium sont identifiés par le signal à 1,8 ppm. L'apparition d'un signal pour un déplacement chimique de 1 ppm confirme la présence des protons dans les groupements Si- CH_3 .

Cette caractérisation est complétée par une analyse RMN liquide ^{13}C (Figure III.5). En particulier, et comme confirmé précédemment, des groupements de type Si- CH_3 sont détectés sur le spectre RMN ^{13}C pour un déplacement chimique de -10 ppm. Les trois atomes de carbone composant les groupements allyliques apparaissent respectivement pour des déplacements chimiques de 135, 115 et 25 pm.

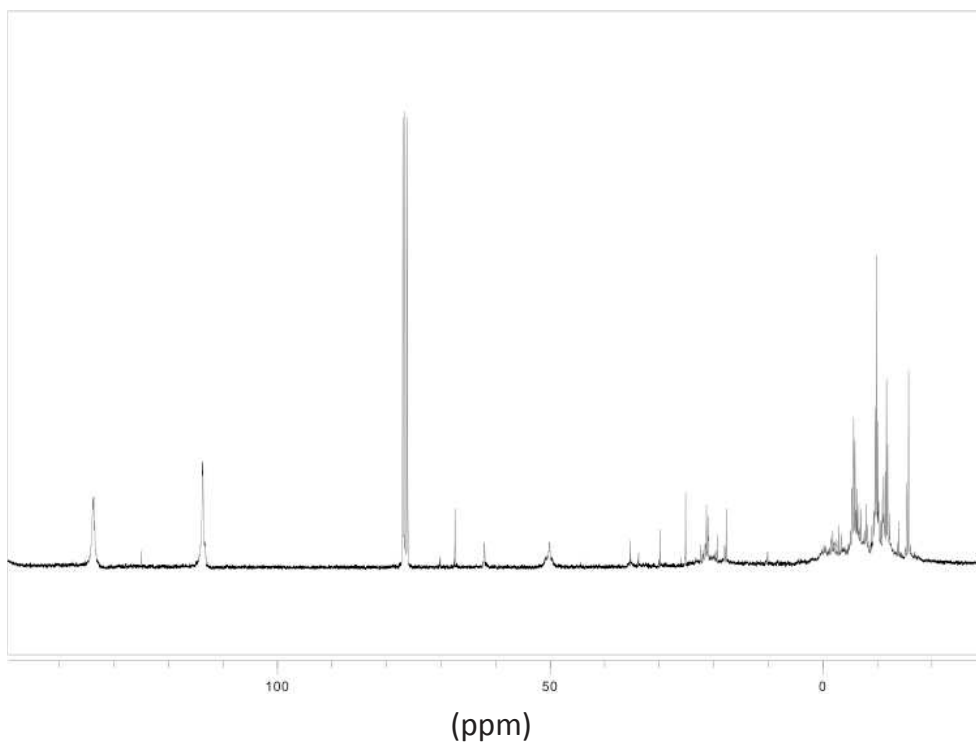


Figure III.5: Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3) de l'AHPCS

Les fonctions Si- CH_2 sont présentes et visibles pour un déplacement chimique de 20 ppm. Cette analyse par RMN en solution est finalisée par l'étude de l'environnement chimique autour du silicium. Le spectre correspondant à la RMN ^{29}Si est présenté sur la figure III.6

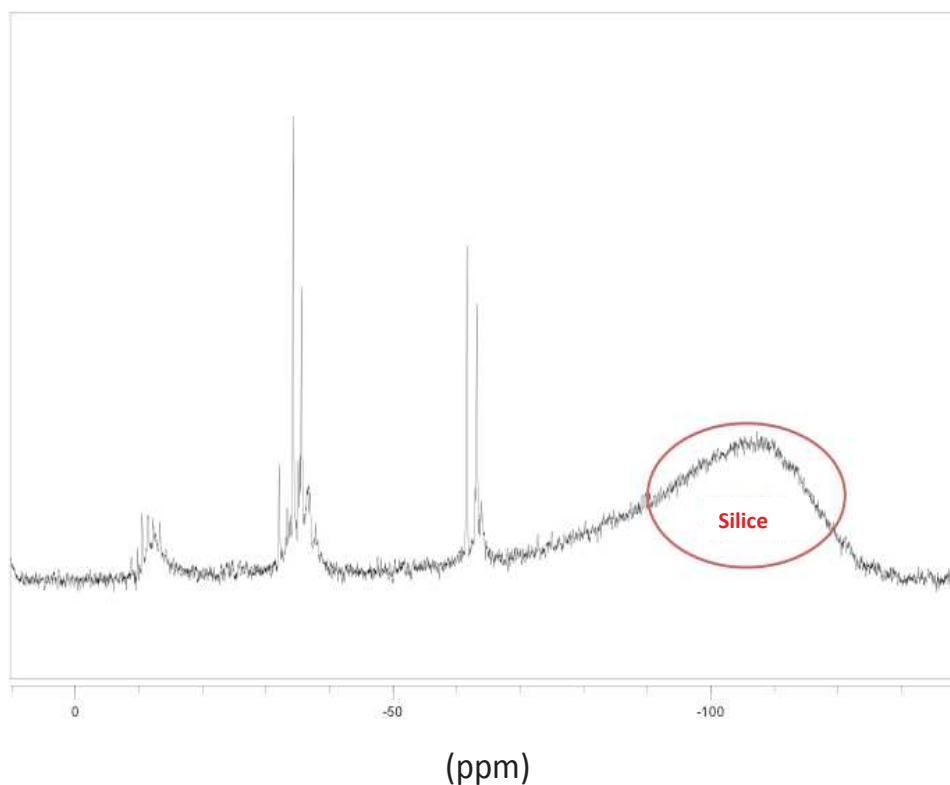


Figure III.6: Spectre RMN ^{29}Si (CDCl_3) de l'AHPCS

Le signal diffus présent à -100 ppm correspond au verre borosilicaté du tube RMN. Trois types d'environnement sont observés dans l'AHPCS : C_3SiH autour de -10 ppm, C_2SiH_2 autour de -33 ppm et $CSiH_3$ autour de -52 ppm.

Ces analyses structurales confirment la structure de base établie à partir de la littérature. Cependant et comme déjà confirmé dans la thèse de Vanessa Proust (thèse soutenue le 14 janvier 2016), ces analyses ont également mis en évidence la présence de groupements $SiCH_3$ qui pourraient engendrer du carbone libre dans le SiC alors que l'AHPCS est reporté pour conduire à du SiC stœchiométrique. Afin d'élaborer le SiC à partir de l'AHPCS, ce dernier est pyrolysé à haute température sous argon.

I.2) Pyrolyse de l'AHPCS à haute température sous argon

Le comportement de l'AHPCS lors de sa conversion en SiC a tout d'abord été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG). La courbe d'évolution de masse de l'AHPCS au cours de sa décomposition thermique sous argon jusqu'à 1000°C simulant ainsi sa conversion en SiC est présentée sur la Figure III.7.

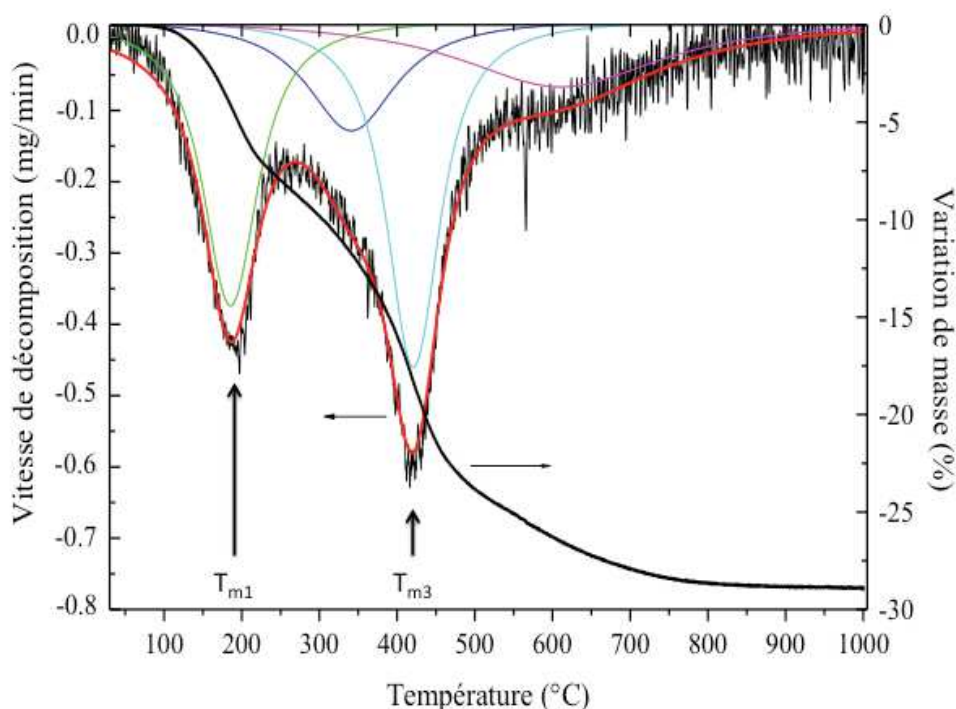


Figure III.7: Courbe d'Analyse Thermogravimétrique expérimentale et courbes DTG simulées de l'AHPCS réalisées sous argon

Cette courbe est complétée de la courbe de la dérivée de l'évolution de masse (DTG, Differential ThermoGravimetric) qui a été simulée au moyen du modèle de Lorentz pour identifier le nombre d'étapes gouvernant la conversion de l'AHPCS en SiC à 1000°C. Deux

étapes (Figure III.7) sont facilement identifiées par deux maximums : à T_{m1} (Température de la première étape où la vitesse de perte de masse est la plus rapide) et à T_{m3} (Température de la deuxième étape où la vitesse de perte de masse est la plus rapide). Après modélisation, quatre étapes sont identifiées relevant la complexité de la conversion de l’AHPCS en SiC. La première perte de masse (environ 10 % en masse) est associée à un pic alors que la seconde (environ 18 % en masse) est associée à trois pics consécutifs. Ces pics se chevauchent indiquant la « dépendance » des réactions associées à chacune de ces étapes. La perte de masse finale est de 28 % rendant compte d’un rendement céramique de 72 %. Il faut toutefois noter que ce rendement peut varier d’un AHPCS à l’autre de 1 à 2%. Cette perte de masse est attribuée à l’élimination de propylène, d’éthylène, de méthane et de dihydrogène^[10].

En plus de l’évolution de la masse de l’AHPCS au cours de sa pyrolyse jusqu’à 1000°C sous argon, nous avons réalisé des mesures de masse volumique sur des intermédiaires réactionnels isolés pendant la pyrolyse (Figure III.8). La masse volumique est un paramètre clé pour l’élaboration de céramiques thermostructurales car elle influe sur les propriétés mécaniques de celles-ci. L’évolution de la masse volumique réelle de l’AHPCS est reportée sur la Figure III.8.

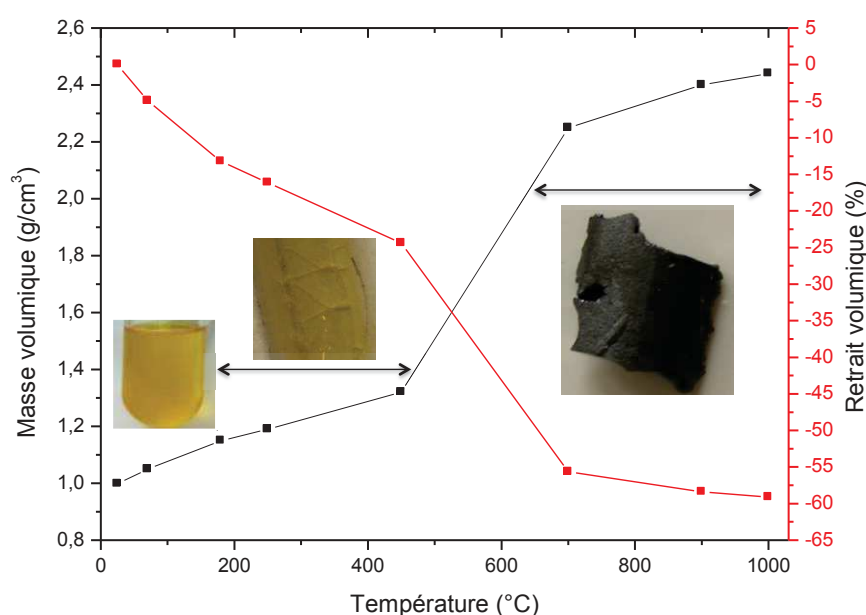


Figure III.8: Evolutions des masses volumiques et retraits volumiques lors de la conversion en céramique

La masse volumique de l’AHPCS, à température ambiante est de 0,998 g/cm³ et ne change pas significativement après la première perte de masse identifiée lors de la réticulation de 70 à 350°C. A cette température, l’AHPCS, liquide de couleur jaune, se transforme en un solide de même couleur. Une densification significative est observée entre 450 et 700°C allant de 1,32 g/cm³ (450°C) à 2,25 (700°C). Celle-ci est reliée à la minéralisation de l’AHPCS en un SiC

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

amorphe contenant de l'hydrogène résiduel. Un solide noir est généré après pyrolyse à 700°C. L'augmentation de la température jusqu'à 900°C entraîne une faible augmentation de la masse volumique jusqu'à une valeur de 2,44 g/cm³ pour le SiC obtenu à 1000°C. Cette densification très importante couplée à une perte de masse non négligeable (28%) entraîne un changement dimensionnel élevé du matériau au cours de la pyrolyse. La courbe d'évolution du retrait volumique complète la Figure III.8. Jusqu'à 450°C, la variation de volume est d'environ 25 % alors que, de 450 à 700°C le retrait volumique augmente brutalement pour atteindre les 55% correspondant à la deuxième perte de masse. Le retrait volumique se stabilise entre 700 et 1000°C pour atteindre 58%. Ce très grand retrait volumique induit nécessairement de grandes contraintes physiques au sein du matériau si celui-ci est mis en forme. Les échantillons obtenus après traitement thermique sous argon seront nommés SiC_X avec X correspondant à la température (SiC_12 pour un composé traité à 1200°C). Après une pyrolyse à 1000°C, le SiC obtenu (nommé SiC_10) est de structure amorphe comme le montre le diffractogramme RX de celui-ci sur la Figure III.9.

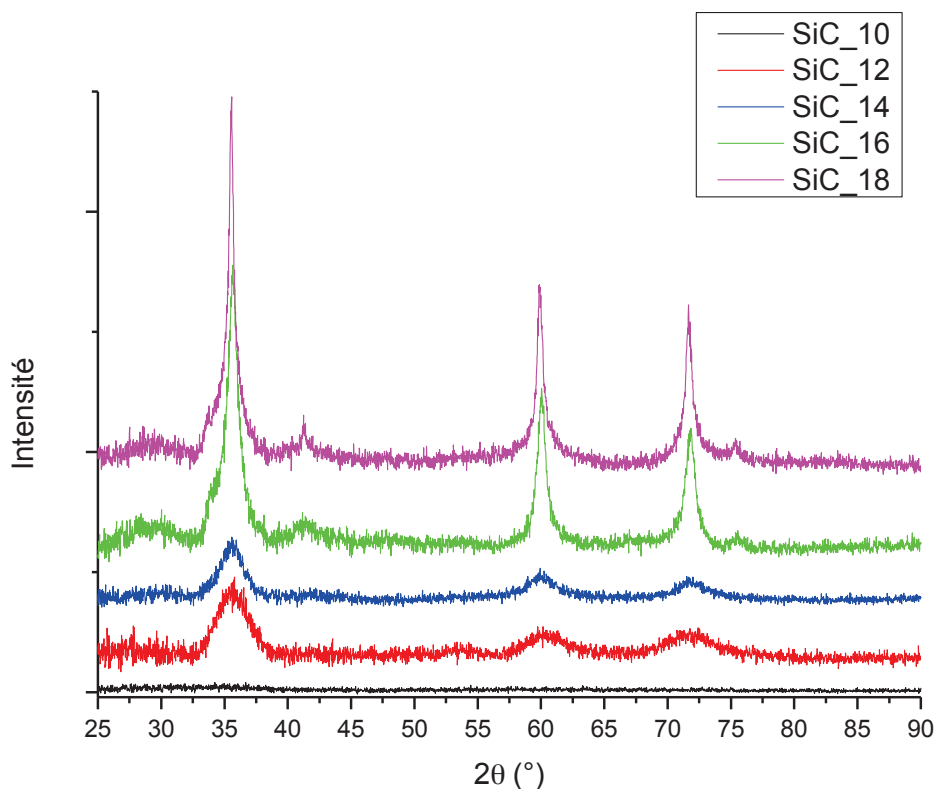


Figure III.9: Diffractogrammes DRX du SiC issu de l'AHPCS sous argon

Le carbure de silicium obtenu par traitement thermique de l'AHPCS, présente encore un caractère globalement amorphe jusqu'à 1400°C même si les pics de la phase β-SiC à 35,57,

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

59,95 et 71,66° correspondant aux plans (111), (220) et (311) apparaissent. A plus haute température, le degré de cristallisation augmente et le pic apparaissant à 41,35° correspond à la phase α -SiC (plans (200)). Il faut préciser que la phase α -SiC apparaît aussi à 33,57° ((plans (102) et (006)) et 58,91° (plans (110) (106)).

La caractérisation par spectrométrie Raman réalisée sur le SiC obtenu à 1000°C (Figure III.10) met en évidence la présence de deux bandes à 1350 et 1580 cm^{-1} correspondant aux bandes d'absorption D et G du carbone^[11,12] probablement en raison de la présence de groupements SiCH₃ dans l'AHPCS de départ. Il faut préciser que l'AHPCS est commercialisé pour former du SiC stœchiométrique et donc sans carbone libre.

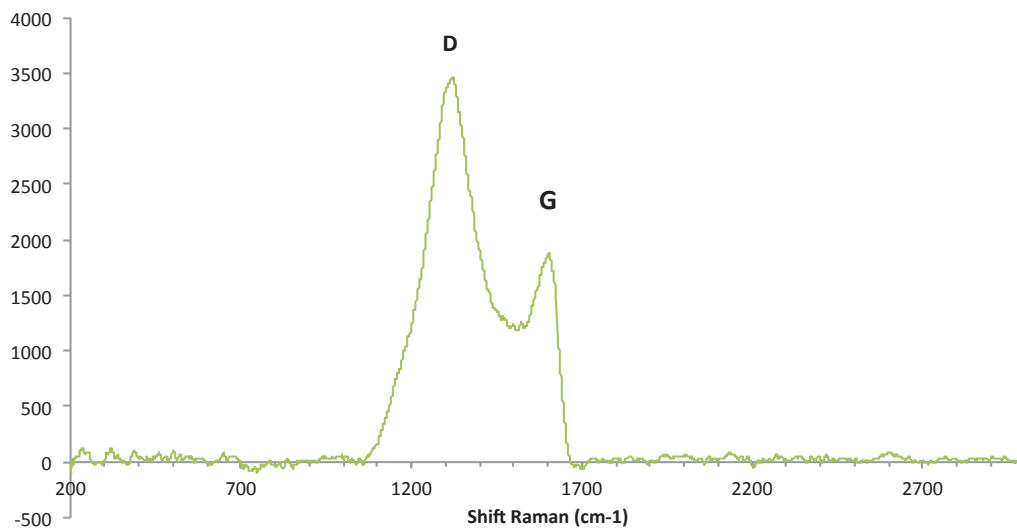


Figure III.10: Spectre Raman du SiC issu de l'AHPCS à 1000°C

En complément, une analyse EDX a été réalisée et des taux atomiques de carbone, silicium et oxygène respectivement de 48,7, 42,7 et 8,5% ont été mesurés. Ce taux d'oxygène s'explique par la présence d'une couche passivante en surface du SiC mais est aussi probablement lié à la présence d'oxygène dans l'AHPCS^[10].

Une analyse thermogravimétrique à haute température a été réalisée au-dessus de 1000°C sous argon afin d'étudier la variation de masse et la stabilité du SiC amorphe. Ce type de caractérisation se fait à partir de l'échantillon SiC_10 (Figure III.11).

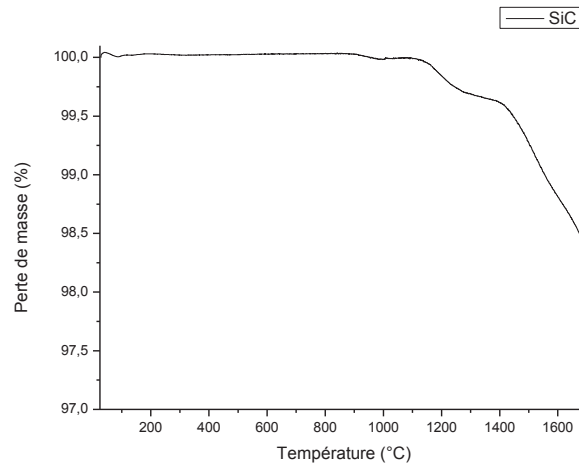


Figure III.11: ATG Haute Température de l'AHPCS sous argon

Deux très faibles pertes de masses sont à noter entre 1200 et 1400°C puis entre 1400 et 1700°C. La première perte correspond probablement à une perte de l'hydrogène encore contenu dans le réseau amorphe alors que la deuxième perte de masse est plutôt causée par la perte de silice résiduelle en raison de la présence d'oxygène.

Cette section a concerné l'étude structurale de l'AHPCS, son comportement à la pyrolyse et l'évolution structurale du SiC issu de ce polymère. Cette étude nous semblait importante pour aborder les travaux menés dans la seconde partie de ce chapitre ainsi que dans les chapitres IV et V.

L'AHPCS est un polymère liquide qui peut donc être mis en forme par le biais de procédés en phase liquide tels que le *dip-coating* ou encore le moulage (*casting*) pour élaborer des matériaux 2D (revêtements) ou 3D (matériaux denses ou macroporeux). C'est ce qui sera décrit dans la suite de ce chapitre. L'élaboration de revêtement sous forme de membranes a notamment fait l'objet d'une publication dans J. Memb. Sci.^[13]. L'objectif derrière cette étude est de montrer l'intérêt de l'AHPCS pour élaborer des formes complexes SiC tout en mettant en lumière son principal problème, le retrait volumique qui peut altérer les propriétés des matériaux finaux.

1.3) Mise en forme de l'AHPCS et élaboration de matériaux 2D et 3D poreux

1.3.1) Elaboration de mousses SiC 3D

La création de structures macroporeuses implique typiquement un frittage partiel des particules à haute température. Si ces dernières présentent une mésoporosité ordonnée, alors des céramiques non-oxydes avec une porosité bimodale peuvent être élaborées. Toutefois, ce

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

procédé est chronophage, délicat à contrôler et les matériaux ne doivent pas contenir de structures ou de réseaux ouverts.

La voie dite des polymères précéramiques (PDCs) offre la possibilité de développer des matériaux à porosité contrôlée à travers l'emploi d'initiateurs de porosité. La stratégie consiste en l'utilisation de charges polymériques sacrificielles mélangées de manière homogène au polymère précéramique durant l'étape de mise en forme. Cette mise en forme se fait par pressage à chaud^[7-14] d'un mélange de poudres ou par coulage d'une suspension avant la pyrolyse. L'avantage majeur de l'emploi de ces charges sacrificielles est la présence de pores ouverts et interconnectés. Cependant, l'élimination de ces charges sacrificielles durant la pyrolyse est l'étape critique lors de l'élaboration de ces matériaux. Ces procédés entraînent une libération importante d'éléments gazeux qui doivent être évacués de manière homogène de l'édifice afin d'empêcher la création de fissures au sein de la structure cellulaire. Une des meilleures stratégies pour l'élaboration de composés monolithiques à porosité hiérarchisée est de contrôler leur structure à très petite échelle et à un stade précoce de la synthèse^[15]. L'utilisation de moules durant le processus chimique de synthèse est la clé pour atteindre ce but. Cette technique est généralement appliquée dans le cadre de l'élaboration de céramiques (PDCs) à mésoporosité ordonnée à travers l'imprégnation de moules tels que les SBA-15 et SBA-15 dérivés du carbone (CMK-3)^[16]. Toutefois, des céramiques poreuses issues de la voie PDC sont produites sous forme de poudre mais montrent des applications pratiques limitées. Une des solutions est de presser les poudres composites polymère/moule sous forme de pièces de monolithes en y incorporant le polymère tribloc P123 en tant qu'agent liant suivi d'une pyrolyse au dessus de 800°C. Le moule est ensuite dissous dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) afin de générer la réplique du monolithe. De tels travaux ont été rapportés pour du carbure de silicium^[17,18] mais la consolidation de la céramique mise en forme reste faible.

1.3.2) Elaboration de matériaux 2D

1.3.2.1) Description du procédé

L'élaboration de matériaux 2D, telles les membranes, est réalisée sur un support macroporeux par le procédé dit de *dip-coating* (trempage-tirage) de l'AHPCS. Pour cela, l'AHPCS, d'une viscosité de 97 mPas est mis en solution dans le THF pour diminuer cette viscosité à 4,5-4,8 mPas. Cette solution est alors déposée sur le support en boîte à gants sous atmosphère inerte par trempage-tirage à une vitesse de trempage de 14,5 cm/min ; le temps de séjour dans la solution étant d'une minute.

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

Cette étape est alors suivie d'un traitement thermique adapté sous argon afin de convertir le polymère en céramique jusqu'à 1000°C (Figure III.12).

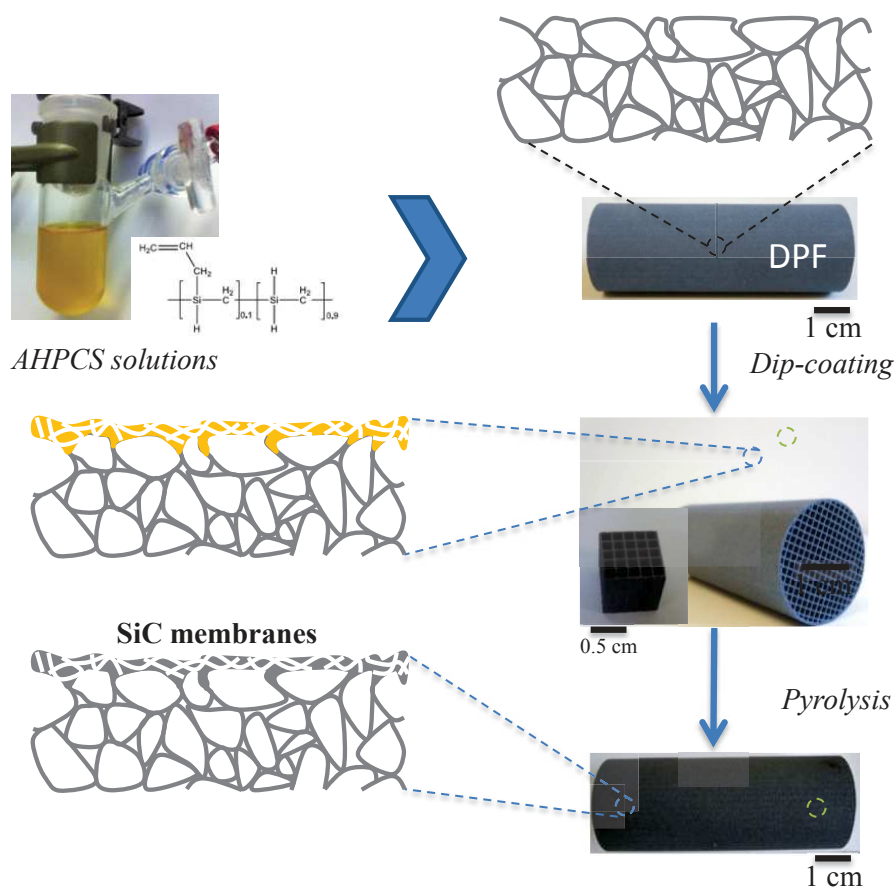


Figure III.12: Schéma illustrant la préparation de matériaux 2D sous forme de membranes par le procédé dit de *dip-coating* de l'AHPCS.

1.3.2.2) Propriétés du revêtement SiC

Grâce à la viscosité ajustable de l'AHPCS, ce procédé permet de déposer et d'embrober les grains du substrat afin d'en réduire sa porosité. Ceci est confirmé sur les clichés de microscopie électronique à balayage des sections transverses du support brut et du support revêtu intégrés en résine (Figure III.13) et en porosimétrie mercure.

Le volume de pore total est de $0,263\text{cm}^3/\text{g}$ alors que le diamètre des jonctions est de $21,83\mu\text{m}$. A partir du volume cumulé de pore, une porosité de 43,1% est mesurée. Les masses volumiques absolues et apparentes sont respectivement de $1,64$ et $2,88\text{ g/cm}^3$. La membrane SiC obtenue par le procédé dit de *dip-coating* de l'AHPCS suivi de la pyrolyse permet l'apparition d'une seconde famille de pore dans le support. Le volume de pore total est de $0,237\text{ cm}^3/\text{g}$, le diamètre des jonctions de $18,3\mu\text{m}$ et la porosité de 38,7%. Les masses volumiques absolues et apparentes n'évoluent pas.

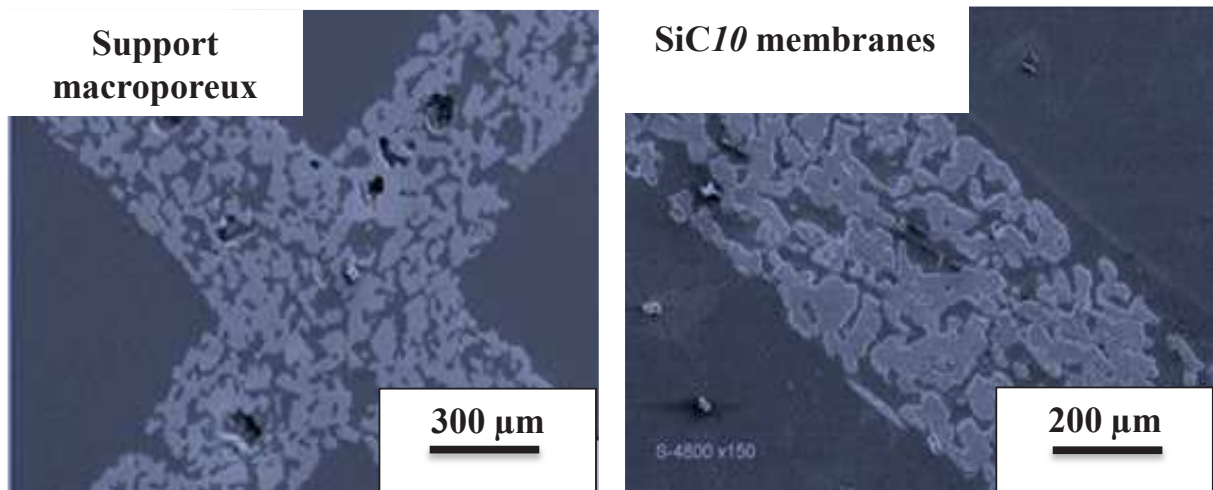


Figure III.13: Clichés MEB du support macroporeux et du même support revêtu de carbure de silicium

L'enrobage des grains du support par le SiC issu de la pyrolyse de l'AHPCS est clairement confirmé par le cliché MEB réalisé à fort grossissement (Figure III.14).

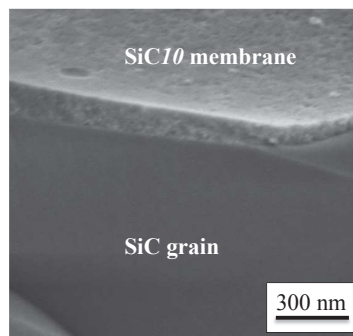


Figure III.14: Clichés MEB d'un support Mini-DPF revêtu de carbure de silicium (AHPCS-10)

L'épaisseur de matière déposée sur le substrat est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et semble être homogène sur la surface du grain.

L'élaboration de membranes sur supports macroporeux par le procédé dit de *dip-coating* confirme les excellentes propriétés de mise en forme de l'AHPCS en phase liquide. En revanche, le retrait volumique d'environ 60% de l'AHPCS après pyrolyse rend compte de l'apparition de défauts dans le revêtement tels que des fissures. Ce dernier est peu illustré lors du dépôt en phase liquide d'AHPCS sur de tubes macroporeux en α -Al₂O₃. Ces derniers présentent une couche de surface en ZrO₂ dont le diamètre des pores est de 0.02 µm et nommés Zr0.02 (Figure III.15). Les solutions utilisées pour ces dépôts sont sous la forme **AHPCSX** avec X représentant le pourcentage volumique d'AHPCS dans le toluène se transformant en **SiCX_Y**, avec Y pour la température de traitement après conversion en céramique. Les compositions utilisées sont AHPCS10 et 20.

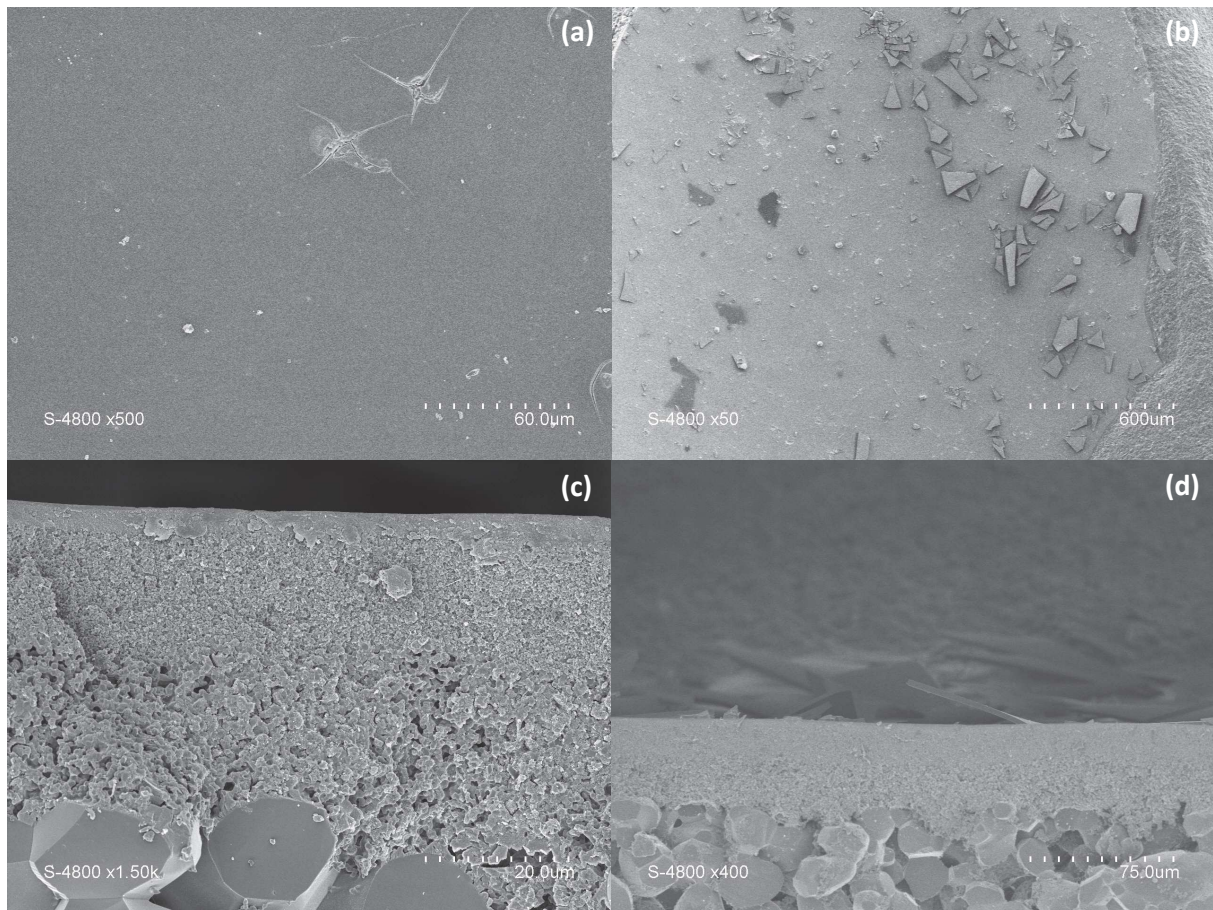


Figure III.15: Cilchés MEB de dépôt de carbure de silicium SiC10_10 (surface (a) et section (c) et SiC20_10 (surface (b) et section (d)) sur support tubulaire Zr0.02

Le large retrait volumique de l’AHPCS lors de la conversion en céramique est illustré par l’analyse MEB des surfaces et sections des compositions **SiC10_10** (Figure III.15 a et c) et **SiC20_10** (Figure III.15 b et d). Alors qu’un dépôt d’une centaine de nanomètre légèrement fissuré et contenant quelques défauts est observé pour le **SiC_10**, la surface de la composition **SiC20_10** a subi d’importantes délaminations et se trouve complètement arrachée. Cette observation est confirmée par l’analyse de la section transverse où la couche de surface en zircon et le dépôt SiC ont complètement disparu.

Ce phénomène illustre les grandes contraintes mécaniques qu’impliquent la perte de masse et donc le retrait volumique lors de la conversion du polymère en céramique. Ces dernières sont d’autant plus grandes que la quantité de matière déposée est importante.

1.3.3) Elaboration de matériaux 3D (matériaux denses et macroporeux)

L’objectif de cette étude est de préparer des objets massifs SiC qui serviront de références pour les composites décrits dans la troisième partie de ce chapitre. Afin d’élaborer des objets massifs à partir de ce polymère, deux procédés peuvent être appliqués.

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

Dans un premier procédé, la stratégie consiste à réticuler thermiquement l’AHPCS à 250°C. A cette température, l’AHPCS devient solide. Il devient alors possible de le presser entre 180 et 300°C puis de pyrolyser la pièce crue à 1100°C pour générer un objet massif SiC. Cette stratégie a récemment été mise en œuvre par Kaur et *al.*^[7]. Cependant ce procédé s’avère relativement long et la porosité du matériau final est supérieure à 10%. Il est ainsi nécessaire d’infiltrer l’objet massif SiC en voie liquide avec l’AHPCS et de réaliser 6 cycles imprégnation-pyrolyse pour réduire la porosité à 0.5%. La stratégie que nous avons mise en œuvre s’appuie sur les travaux de Janakiraman et *al.*^[19]. Elle consiste à couler le polymère liquide dans un moule aux dimensions adaptées et de réaliser la réticulation dans ce moule étanche pour obtenir un matériau solide par un traitement thermique approprié. Après ce traitement thermique, la pièce est démoulée et peut être pyrolysée pour obtenir l’objet massif SiC. L’étude précédente nous permet de définir une température appropriée pour obtenir un matériau solide. En accord avec les données ATG (Figure III.7) et de densité (Figure III.8), une température de 230°C a été sélectionnée. Elle permet en effet d’obtenir un matériau solide après traitement thermique de l’AHPCS dans le moule à cette température. Ensuite, un traitement thermique de la pièce polymère est réalisé à 1000°C sous argon pour transformer l’AHPCS en SiC tout en conservant la forme cylindrique de la pièce (Figure III.16).

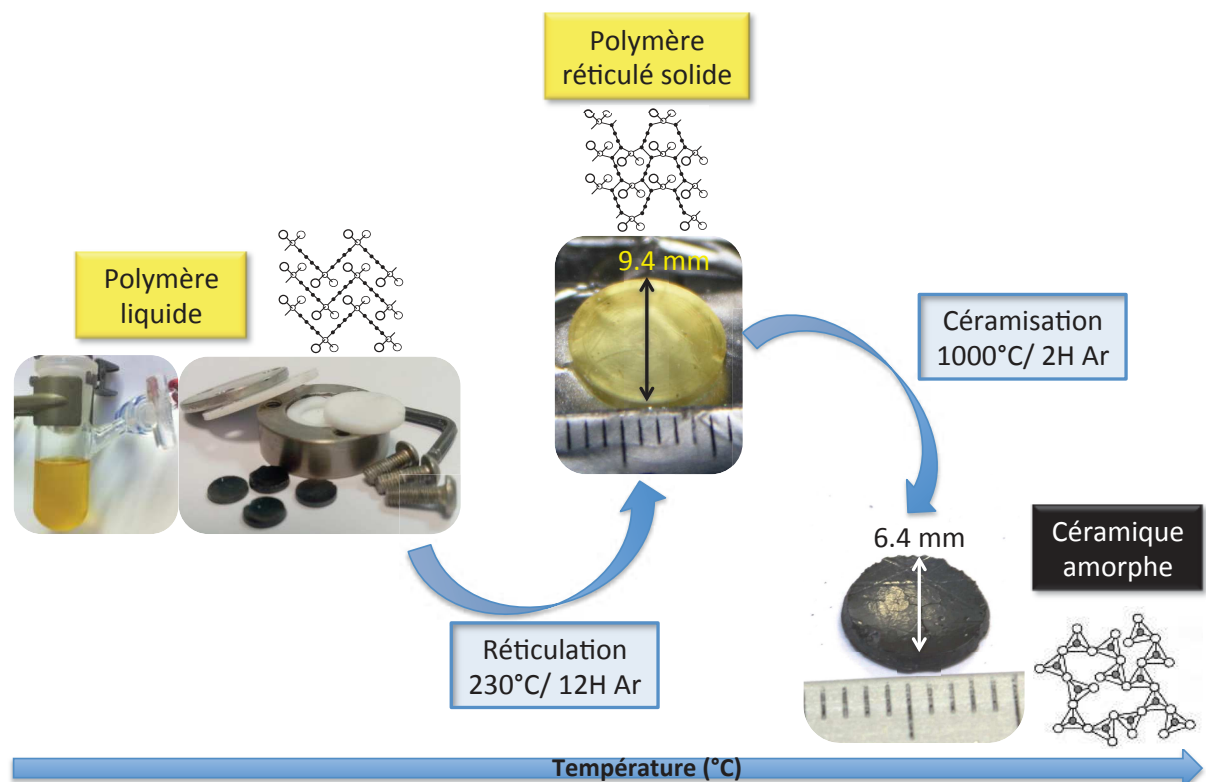


Figure III.16: Elaboration d'objets massifs SiC dérivés d'AHPCS après mise en forme par moulage puis traitements thermiques

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

Ces pièces sont soumises au retrait volumique inhérent à la céramisation de l’AHPCS en carbure de silicium. Le moule a un diamètre de 11 mm et l’AHPCS occupe tout le volume. Une pièce réticulée à 230°C présente un diamètre de 9,4 mm contre 6,4 après pyrolyse à 1000°C. Un retrait linéaire de 32% est calculé par rapport aux dimensions de la pièce démoulée après l’étape de réticulation. Dans le cas d’une application industrielle où il est souvent demandé de réaliser du *near-net-shape*, l’utilisation de l’AHPCS s’avère être problématique d’un point de vue du contrôle dimensionnel au cours de la pyrolyse.

Ce retrait volumique est encore plus problématique dans le cas de l’élaboration de mousses microcellulaires par moulage de l’AHPCS avec un agent porogène comme des sphères PMMA. La perte de masse de l’AHPCS couplée à l’augmentation très importante de la densité et la décomposition des sphères Polyéthylène au cours de la pyrolyse jusqu’à 1000°C sous argon sont responsables du grand changement de dimension du composé comme exposé dans la Figure III.17^[20].

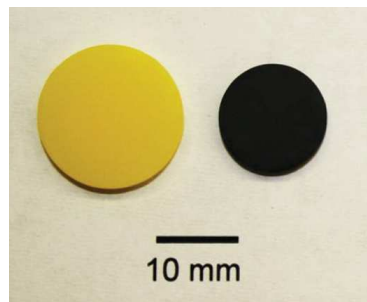


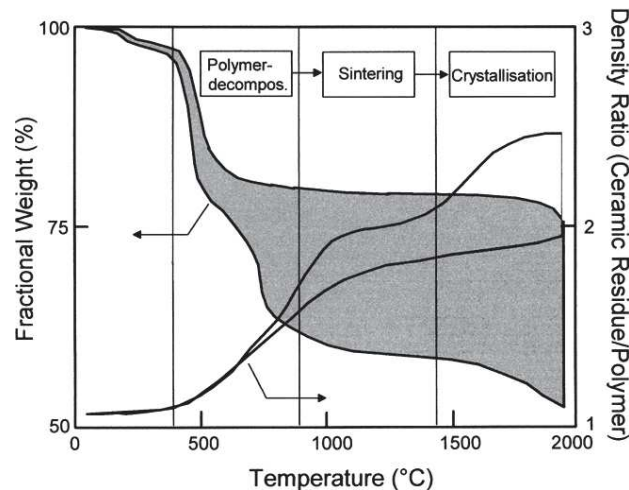
Figure III.17: Mousse de carbure de silicium avant et après pyrolyse^[20]

Comme dans le cas des revêtements, ce retrait volumique engendre de grandes contraintes mécaniques. Ces contraintes sont d’autant plus importantes pour des matériaux de grandes dimensions^[21].

La Figure III.18 représente les pertes de masses, modifications volumiques de densité et de porosité pour différents polymères précéramiques pendant une pyrolyse sous atmosphère inerte.

Lors de la conversion du polymère en céramique, le matériau subit des modifications structurales entraînant des changements de géométriques et volumiques. Ces variations (densification associée à une perte de masse) sont généralement atténuées par des phénomènes de transfert et notamment par flux visqueux ou par diffusion.

Cependant, lorsque les matériaux sont mis en forme (massifs ou couches minces) en grandes dimensions, ces phénomènes ne peuvent intervenir entraînant ainsi la création de défauts ou fissures. La pyrolyse directe de céramiques denses de grandes dimensions est ainsi rendue très délicate.



L'intérêt d'utiliser des charges dans un polymère précéramique permet de limiter ce retrait volumique. C'est l'objet des études menées dans la suite de ce chapitre sur l'insertion de nanodiamants et de particules de bore dans l'AHPCS.

II) Elaboration de composites à matrice SiC

L'étude précédente a montré que l'utilisation de l'AHPCS comme précurseur de structures 2D et 3D SiC occasionnait un retrait volumique important après pyrolyse sous argon à 1000°C. Afin de minimiser le retrait volumique et donc la quantité de défauts lors de la céramisation, plusieurs solutions ont été envisagées et consistent principalement en la réduction de la perte de masse lors de la conversion du polymère en céramique. L'ajout de (nano)charges, qu'elles soient passives (non réactives) ou actives (réaction avec l'atmosphère de pyrolyse et/ou les gaz émanant du polymère et/ou le polymère au cours de sa conversion en céramique) est une première stratégie^[23] pour limiter le retrait volumique des polymères précéramiques. Par ailleurs, elles permettent de conduire à des céramiques (nano)structurées multiphasiques qui peuvent offrir de la fonctionnalité supplémentaire au SiC pour certaines applications. Toutefois, il faut veiller à ce que ces nanocharges n'augmentent pas la densité de façon importante.

La présente étude traite de l'élaboration de structures 3D à matrice SiC par incorporation de NPs passives (nanodiamants, NDs) et particules actives (particules de bore, BPs) dans

l’AHPCS. Après mise en forme des mélanges et traitements thermiques, des (nano)composites sont obtenus.

II.1) Introduction de charges passives et actives dans l’AHPCS

En raison de la différence de densité marquante entre les polymères et les matériaux céramiques issus de ces polymères, un retrait linéaire de plus de 30% entraîne généralement une fissuration étendue et une porosité importante dans la pièce céramique comme vu précédemment. Pour surmonter ce problème, un procédé de modification, appelé *PFCOP* ou *AFCOP* (pour *Passive* ou *active filler controlled polymer pyrolysis*) a été développé par Greil *et al* (Figure III.19) ^[24].

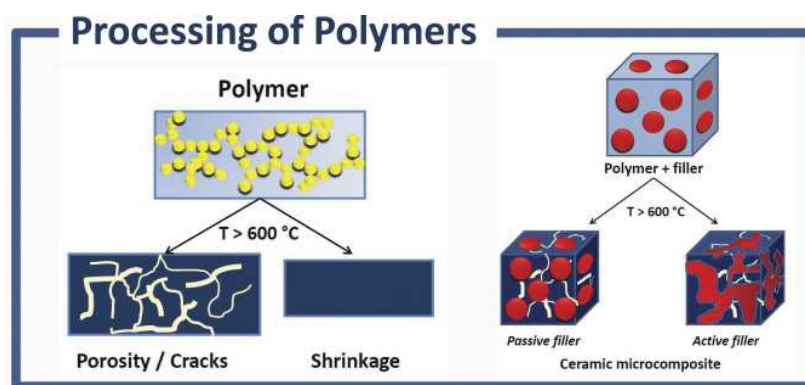


Figure III.19: Illustration de l'effet de l'ajout des charges passives ou actives sur le retrait volumique lors de la pyrolyse du compact polymère ^[25]

Selon cette méthode, le polymère est partiellement chargé avec des particules de poudres dites passives (inertes) ou actives, généralement dans la gamme de 30-50% en volume, pour réduire le retrait volumique du matériau et maintenir ainsi la cohésion de la pièce jusqu'à la température d'élaboration. L'objectif principal de ces travaux était l'étude de la formation de nouvelles phases durant la conversion du polymère en céramique et la possibilité de modifier la composition chimique de la céramique. De plus, il a été suggéré que l'introduction de charges actives pouvait atténuer les limitations intrinsèques de l'utilisation des polymères précéramiques pour l'élaboration de matériaux denses, *i.e.*, le retrait volumique et la porosité se développant lors de la pyrolyse d'un polymère précéramique. Greil et Seiboldz ^[26] ont produit un modèle afin de prédire les fractions volumiques critiques des charges. Des calculs thermodynamiques ont été réalisés menant à des diagrammes de stabilité de phases de titane et de chrome métalliques dans une matrice d'oxycarbure de silicium aussi bien en atmosphères inertes que réactives. Les modifications structurelles intervenant lors de la conversion du polymère en céramique ont été étudiées par Emy et Yu ^[27].

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

Les bienfaits évidents de cette approche sont l'amélioration des rendements céramiques et la diminution des rejets gazeux en raison de la réaction des charges actives avec les co-produits gazeux. Seyferth et al^[28] ont utilisé cette approche afin d'élaborer des système Si-C-W en utilisant des poudres de polysilazanes et de tungstène. Dans la même étude, du titane et du zirconium ont été combinés avec le polysilazane et traités thermiquement sous argon à 1500°C pour former des mélanges de TiN, ZrN et SiC. Les pyrolyses de polycarbosilane (Nicalon PCS) avec Al, Ti, V, Zr, Nb, Ta et W avec un ratio M-Si de 1 :1 ont abouti à des mélanges de carbures respectifs et du SiC. Le mélange polymère/charges métalliques a été utilisé avec succès pour l'élaboration de matériaux presque parfaitement mis en forme. Riedel *et al* ont mélangé des poudres de titane avec un polysiloxane afin de former, après pyrolyse à 1100°C, des mélanges de carbure de titane et de siliciure de métal^[29]. Plus récemment, une série d'études a porté sur la dispersion de poudres de titane dans des polycarbosilanes afin de synthétiser la phase MAX bien connue Ti_3SiC_2 .^[30-33] Tous ces travaux illustrent la simplicité de cette approche.

Dans la présente étude, les deux approches ont été utilisées: dispersion de nanodiamants (NDs) en tant que charges passives dans l'AHPCS et dispersion de particules de bore (PB) comme charges actives dans l'AHPCS. L'idée de cette étude est de démontrer la faisabilité de ces deux approches à travers l'élaboration de matériaux denses cylindriques avec un retrait volumique limité notamment par rapport aux matériaux préparés à partir de l'AHPCS seul (voir précédemment). Les données obtenues nous permettront d'élaborer les membranes microporeuses sous forme de films minces dans le chapitre V à partir des formulations sélectionnées dans le présent chapitre.

II.2) Elaboration de pièces denses à partir d'un mélange NDs@AHPCS

Les nanodiamants (NDs) (Figure III.20) sont dispersés en solution dans le toluène et l'AHPCS par traitement ultrasons. Au cours de la pyrolyse, nous nous attendons à ce que les NDs soient inertes vis-à-vis des gaz issus de l'AHPCS et de l'atmosphère. La principale inconnue de cette technique réside dans la maîtrise de la distribution spatiale des NDs au sein du matériau final, qui doit assurer la reproductibilité et l'homogénéité des performances du nanocomposite final.



Figure III.20: Nanodiamants non mis en forme

Pour acquérir des informations sur d'éventuelles réactions chimiques impliquées dans le procédé de pyrolyse du mélange *NDs@AHPCS*, nous étudierons en particulier la décomposition thermique des NDs sous argon au moyen d'une analyse thermogravimétrique. Le résidu ATG sera caractérisé par diffraction de rayons X (DRX).

II.2.1) Caractérisation des nanodiamants

II.2.1.1) Mesure de densité

La densité des NDs a été mesurée puis calculée à l'aide d'un pycnomètre à helium. Des masses de 0.6 grammes de poudre ont été introduites le plus rapidement possible dans la cuve de mesure pour une masse volumique moyenne obtenue de 3.12 g/cm³ (Tableau III.1).

Masse diamants (g)	Volume (cm ³)	Masse volumique obtenue	Masse volumique moyenne (g/cm ³)
0,6692	0,212	3,13	3,12
	0,2157		
	0,2123		
	0,2151		
	0,2153		
0,6692	0,2147	3,11	
	0,2156		
	0,215		
	0,215		
	0,2149		

Tableau III.1: Masse volumique des nanodiamants mesurée par pycnométrie hélium

Cette valeur sera prise pour référence dans le cadre de la caractérisation des suspensions *NDs@AHPCS*.

II.2.1.2) Comportement en température

Afin d'étudier le comportement thermique des NDs et plus particulièrement de simuler le traitement que subiront les échantillons *NDs@AHPCS* pour être transformé en *NDs@SiC*, une étude par analyse thermogravimétrique jusqu'à 1000°C sous argon a été réalisée sur des nanodiamants non traités, séchés sous pression réduite à 400°C. La perte de masse identifiée de 4% en ATG est par conséquent due à l'élimination d'impuretés ou de fonctions organiques présentes sur la surface des NDs bruts.

II.2.1.3) Diffraction des Rayons X

Le diffractogramme obtenu pour des NDs (Figure III.21) présente deux pics caractéristiques des diamants cubiques à des angles de $43,8^\circ$ (111) et $75,2^\circ$ (220).

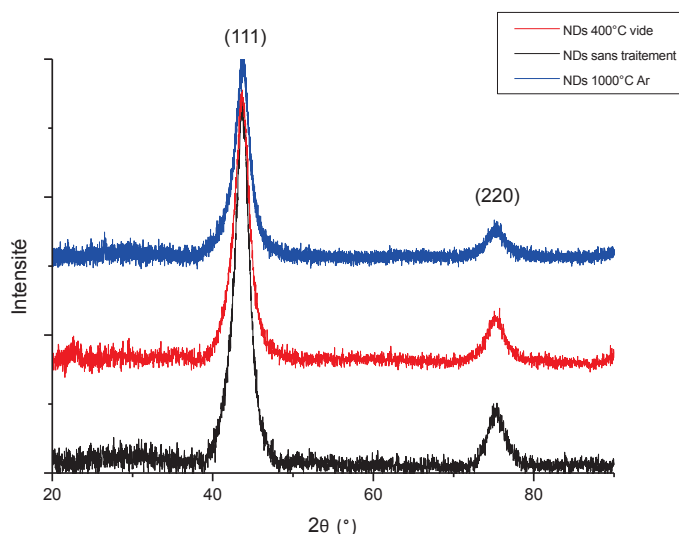


Figure III.21: Diffractogrammes DRX de nanodiamants

II.2.2) Préparation des nanocomposites NDs@SiC

II.2.2.1) Stabilité des NDs dans l'AHPCS

Les NDs sont incorporés dans l'AHPCS sous argon selon différentes proportions. La partie expérimentale présente au chapitre II décrit le protocole de préparation. La première étape du procédé d'élaboration des échantillons NDs@SiC consiste à disperser une quantité précise de NDs dans le toluène puis à ajouter la solution colloïdale à l'AHPCS dans un bain à ultrasons sous atmosphère contrôlée. Les proportions volumiques de NDs dans l'AHPCS sont reportées dans le Tableau III.2.

Ce tableau est complété du volume de solvant utilisé. Il faut préciser que du dicumyl peroxyde (DCP) est systématiquement ajouté aux différents mélanges. Les mélanges sont nommés NDs@AHPCSX à l'état polymère et NDs@SiCX ($X = 2,5, 5, 7,5, 10$) à l'état céramique.

Solvant (90%vol)	Toluène			
Polymère	AHPCS			
NDs (%vol) dans le polymère	2.5	5	7.5	10
DCP (% masse de polymère)	3			

Tableau III.2: Suspensions NDs@AHPCS réalisées

Dans un premier temps, un suivi de la stabilité de la dispersion des NDs après traitement ultrasons dans le toluène a été conduit dans le temps (Figure III.22).

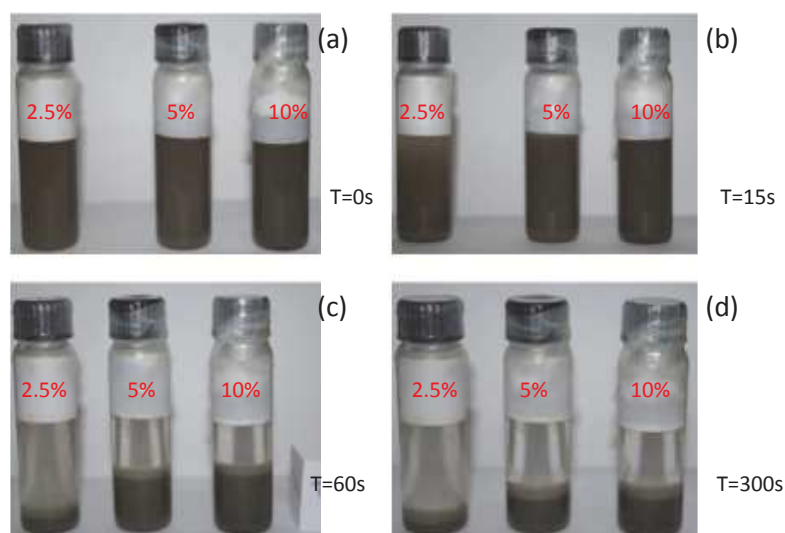


Figure III.22: Stabilité de dispersions de NDs dans le toluène pour diverses compositions

Immédiatement après le traitement ultrasons ($T=0$), les NDs pour des ratios de 2,5, 5 et 10 vol% sont bien dispersés dans le solvant formant une suspension stable. Dès quinze secondes, une décantation est observée. Au bout de 5 minutes, les nanodiamants ont totalement sédimenté au fond du contenant mettant en valeur une grande instabilité de ce système. Le traitement ultrasons est nécessaire et indispensable afin de disperser correctement les charges dans la solution (Figure III.23). Sur le cliché figure III.23 (a) se trouvent trois suspensions de NDs@AHPCS dans le toluène.

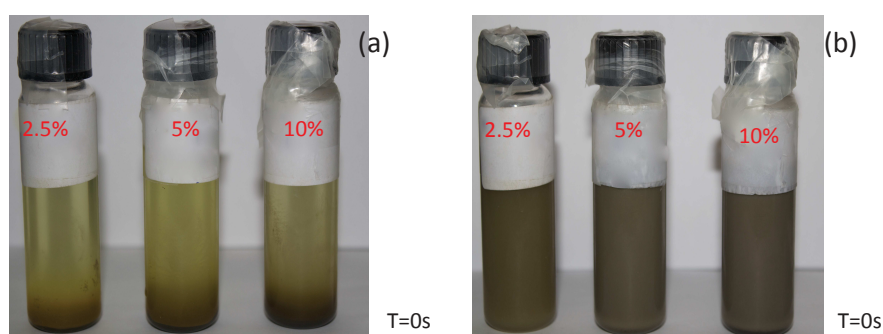


Figure III.23: Impact d'un traitement ultrasons (30 min) sur un mélange NDs@AHPCS dans le toluène

Sans ultrason, les NDs sédimentent totalement et seulement une partie de l'AHPCS semble être dispersé en solution (Figure III.23 (a)). Une suspension homogène de NDs dans l'AHPCS en solution est obtenue après ce traitement (Figure III.23 (b)).

En comparaison avec les suspensions ne contenant pas d'AHPCS, il est possible de remarquer une amélioration très nette de la qualité de la dispersion (Figure III.24). Ces dernières ne présentent pas de signes de sédimentation pour des temps largement supérieurs à 10 minutes et les premiers signes de décantation n'interviennent que pour des temps bien supérieurs (ex : 16 heures).

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

Ces suspensions étant stables, elles seront donc utilisables dans le cadre du dépôt en phase liquide de composite NDs@SiC sur tubes asymétriques poreux dans le chapitre V.

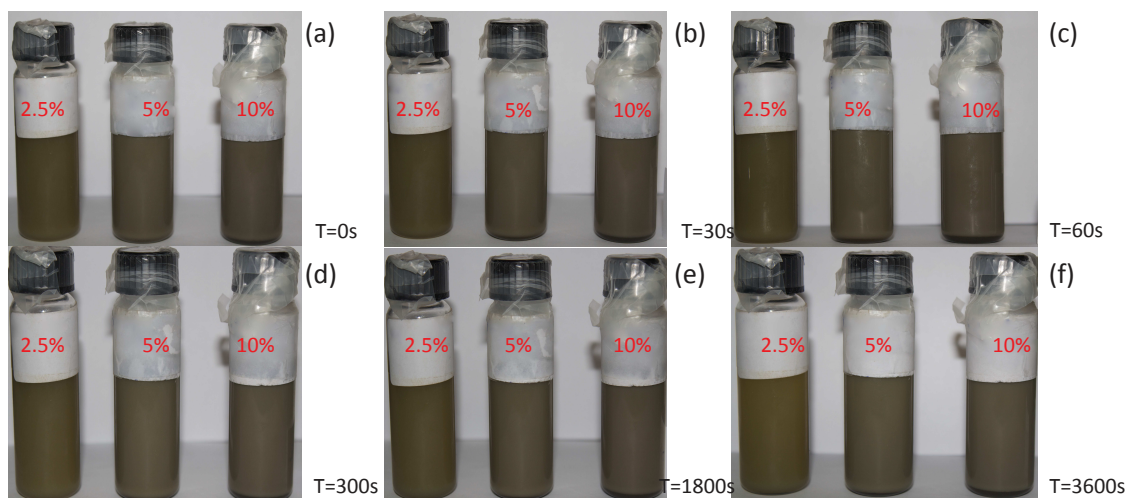


Figure III.24: Stabilité de dispersion de nanodiamants dans un mélange NDs@AHPCS/toluène pour différentes compositions

II.2.2.2) Elaboration de pièces massives et retrait volumique

Dans un premier temps, les différents mélanges ont fait l'objet d'une étude thermogravimétrique jusqu'à 1000°C sous argon. Leur comportement est comparé à celui de l'AHPCS (avec DCP) dont la courbe ATG est rappelée sur la Figure III.25.

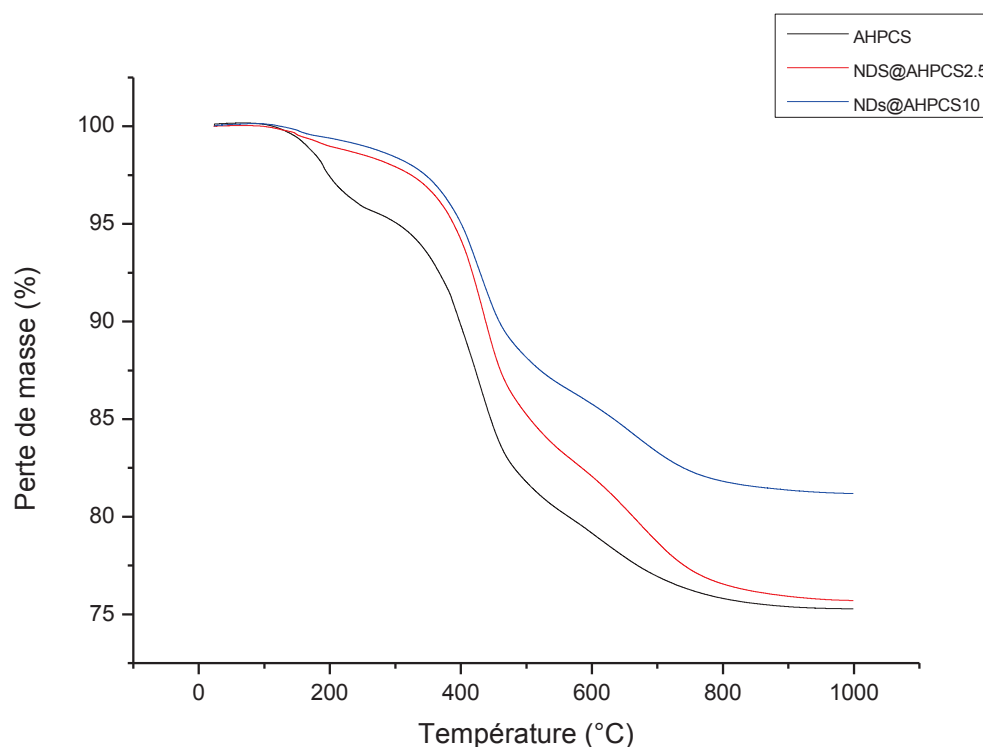


Figure III.25: Courbes ATG de l'AHPCS et de composites NDs@AHPCS

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

Lorsqu'il est traité à 1000°C sous flux d'argon, l'AHPCS propose un rendement céramique de 75% (Figure III.25) alors qu'il était de 72% sans DCP (voir précédemment).

Comme attendu, l'effet bénéfique des NDs sur le comportement thermique de l'AHPCS est nettement visible sur le profil ATG. Pour une même masse d'échantillon, la perte de masse diminue logiquement avec l'augmentation de la proportion de NDs dispersés dans l'AHPCS.

L'échantillon **NDs@AHPCS2.5** propose un rendement céramique très proche de celui de l'AHPCS (Figure III.25). Le profil ATG de l'échantillon **NDs@AHPCS10** est similaire à celui de l'AHPCS mais la perte de masse diminue de 7% ce qui donne un rendement céramique de 82%. Cette réduction de perte de masse va nécessairement induire une réduction du retrait volumique et donc une diminution des contraintes physiques en appliquant le procédé de moulage. Cependant, contrairement aux échantillons **NDs@AHPCS2.5** et **NDs@AHPCS5** qui présentent une viscosité adaptée au moulage, l'échantillon **NDs@AHPCS10** n'est pas adapté à ce procédé. En effet, l'introduction d'une quantité trop élevée de NDs modifie drastiquement la viscosité. Cette augmentation de la viscosité impacte directement les capacités de mise en forme du polymère et rend très difficile l'introduction dans le moule. Ainsi, l'échantillon **NDs@AHPCS5** présente le meilleur compromis entre capacité de mise en forme et retrait volumique de la pièce après moulage et réticulation thermique à 230°C puis traitement thermique à 1000°C sous argon (Figure III.26).

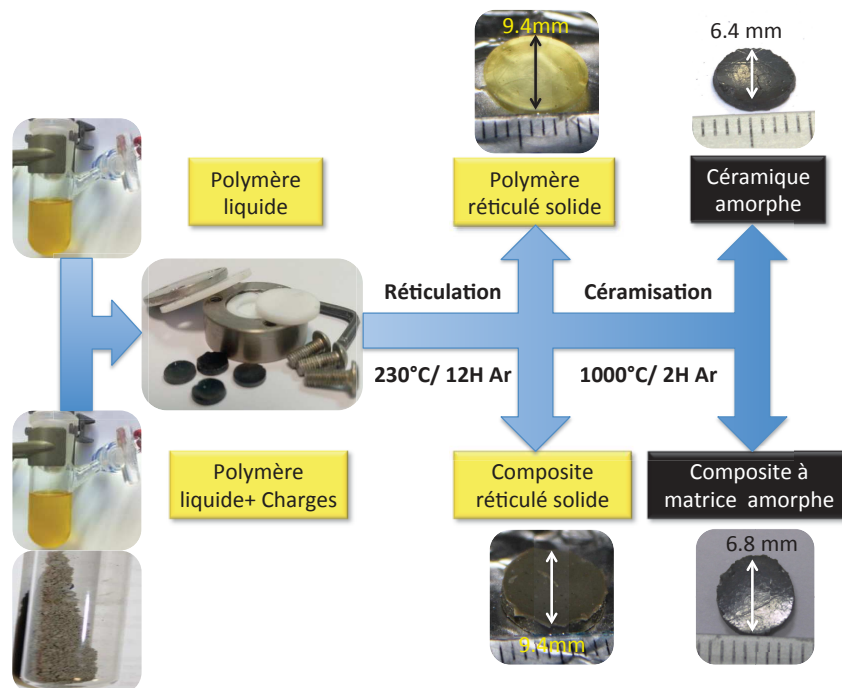


Figure III.26: Pièces denses SiC et NDs@SiC5 élaborées par moulage

Chapitre III : *Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir*

Aucun défaut ni fissure ne sont visibles pour la pièce élaborée à partir de l'échantillon **NDs@AHPCS5** comparativement à l'échantillon SiC obtenu à partir de l'AHPCS pur. Par ailleurs, le retrait linéaire est diminué de 7% avec l'échantillon **NDs@AHPCS5**. Cependant et même si cette composition est adaptée à l'élaboration de matériaux massif, elle devra sans doute être modifiée pour un dépôt de couche mince en phase liquide afin de générer un revêtement adéquat. Un compromis entre diminution du retrait volumique et la qualité du film devra être établi. Le matériau **NDs@SiC5** a été analysé par MEB (Figure III.27) afin d'en étudier l'état de surface).

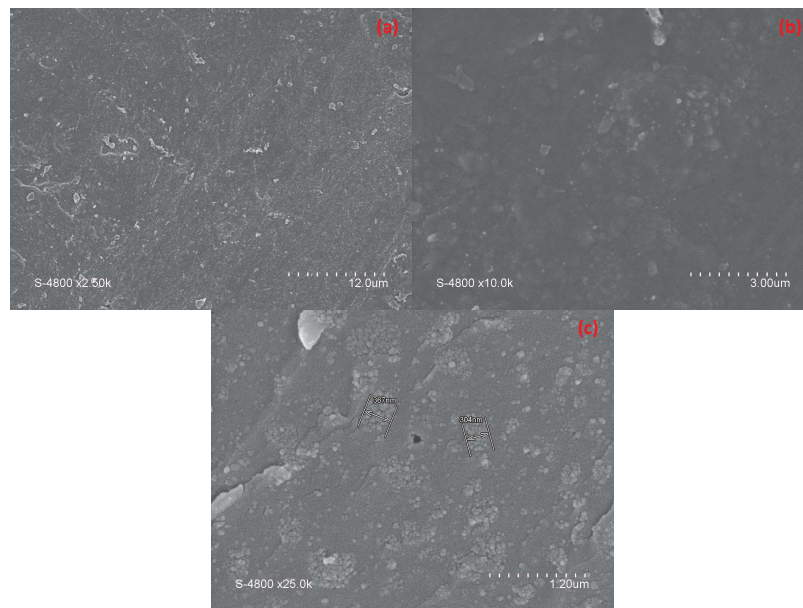


Figure III.27: Analyse MEB de pièces NDs@SiC5

Peu ou pas de défauts sont présents sur la surface et ce pour le plus faible grossissement (Figure III.27 (a)). En revanche, à fort grossissement, des amas de particules de quelques centaines de nanomètres sont visibles à la surface. Le fait que les nanodiamants se présentent sous la forme d'agglomérat de l'ordre de la centaine de nanomètres (données fournisseur) est confirmé. Des mesures de masse volumique ont été réalisées par pycnométrie hélium sur divers composites NDs@SiC et sur du SiC mis en forme par moulage (Figure III.26) céramisés à 1000°C et dont les résultats sont répertoriés dans le Tableau III.3.

Matériaux (pièces)	Masse (g)	Volume (cm ³)	Masse Volumique (g/cm ³)
SiC	0.08	0.03	2.39
NDs@SiC5	0.05	0.02	2.30
NDs@SiC7.5	0.25	0.11	2.32
NDs@SiC10	0.27	0.11	2.38

Tableau III.3: Masses volumiques mesurées par pycnométrie hélium pour des pièces SiC et composites NDs@SiC

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

Le SiC sans mise en forme présente une masse volumique de 2,44 g/cm³ contre 2,39 g/cm³ en pièces denses ce qui donne une densité relative de 98%. Cette très légère différence peut être due à la création d'une porosité fermée causée par l'évacuation des co-produits de pyrolyse. Les masses volumiques mesurées pour les nanocomposites sont plus faibles alors que les diamants présentent une masse volumique supérieure (3,11 g/cm³ contre 2,44 g/cm³). L'introduction des charges passives entraîne probablement la création de porosité. Nous suggérons qu'elle se forme à l'interface entre la matrice amorphe et les NDs. Ceci pourra être problématique dans le cas d'une application de ces formulations comme membranes microporeuses. Les différents composites NDs@SiC font actuellement l'objet d'une étude mécanique à l'institut de physique de Rennes (Prof. Tanguy Rouxel et Dr. Yann Gueguen).

La présence de NDs dans les matériaux finaux confirme la nature inerte de ceux-ci. Le changement dimensionnel en utilisant des charges passives telles que les NDs est certes diminué mais il peut encore être optimisé à travers l'emploi de charges actives. Pour cette raison, nous avons également souhaité étudier l'effet de l'introduction de charges actives telles que des particules de bore dans l'AHPCS. C'est l'objet de l'étude suivante.

II.3) Elaboration de pièces denses à partir d'un mélange BPs@AHPCS

En suivant la stratégie déployée pour incorporer des NDs dans l'AHPCS, l'insertion de particules de bore que l'on dénomme BPs dans ce même polymère a été étudiée.

Comme avec les NDs, les BPs, de tailles inférieures au micron, sont dispersées dans une solution d'AHPCS et de toluène en bain ultrasons. Nous nous attendons à ce que le bore réagisse avec les espèces carbonées libérées par l'AHPCS par des réactions de carboréduction^[34-39].

II.3.1) Préparation des mélanges BPs@AHPCS

En suivant la stratégie mise en place pour la dispersion de NDs dans l'AHPCS, trois différentes formulations BPs@AHPCS ont été préparées en considérant trois rapports molaires AHPCS:BP, *i.e.*, 0,25, 2 et 10. Les polymères chargés seront nommés BPs@AHPCS_X avec X = 0,25, 2 et 10. Les céramiques issues de la pyrolyse de ces formulations seront nommées BPs@SiC_X_Y avec X = 0,25, 2 et 10 et Y = 2,3, 4, 7, 10, 12, 14 et 16 pour respectivement 230, 400, 700, 1000, 1200, 1400 et 1600°C. La formulation NBs@AHPCS_{0.25} devrait permettre la génération de la phase de carbure de bore B₄C dans le SiC.

II.3.2) Conversion polymère-céramique et caractérisation des produits intermédiaires de pyrolyse

Des objets massifs **BPs@SiCX₁₀** ($X = 0.25, 2$ et 10) ont été élaborés à 1000°C par moulage des mélanges **BPs@AHPCSX** ($X = 0.25, 2$ et 10) suivi d'une étape de réticulation à 230°C puis traitement thermique à 1000°C sous argon (Figure III.28). Comme pour l'introduction de NDs dans l'AHPCS, une augmentation de la viscosité se produit avec des ajouts de charges les plus importants. Ce phénomène peut nuire aux capacités de mise en forme de la composition lorsque le procédé nécessite un composé liquide ou faiblement visqueux.

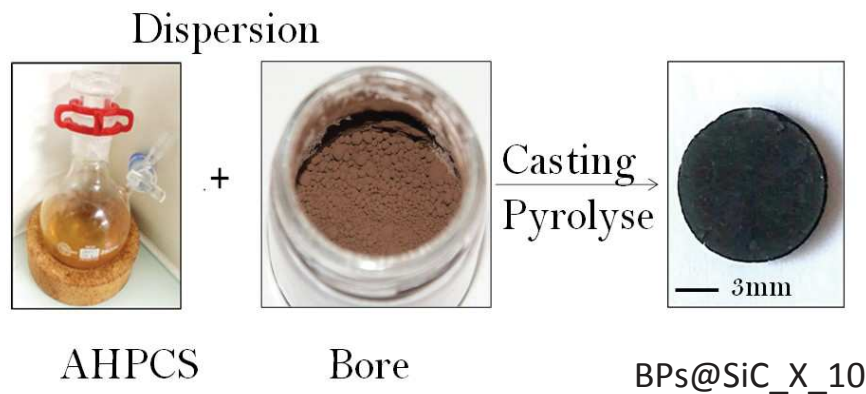


Figure III.28: *Elaboration d'objets massifs BPs@SiC après mise en forme par moulage puis traitements thermiques*

Il faut mentionner que des matériaux avec un rapport molaire $X < 1$ ont volontairement été élaborés pour obtenir une gamme large de compositions. Les pièces sont démoulées après la réticulation thermique à 230°C et l'étude de conversion polymère-céramique est donc réalisée après réticulation à 230°C en suivant la perte de masse des différents mélanges jusqu'à 1000°C sous argon par ATG (Figure III.29) et en caractérisant les produits intermédiaires isolés durant la pyrolyse entre 230 et 1000°C par spectroscopie infrarouge (Figure III.30). Les résultats sont systématiquement comparés à l'AHPCS réticulé à 230°C .

Tout d'abord, le retrait volumique. Comme dans le cas des composites **NDs@AHPCS**. Le matériau subit un retrait volumique lié à la transformation du matériau associée à l'élimination des oligomères organique lors de la conversion du polymère en céramique. L'intérêt d'introduire des particules de bore (charges actives) est de diminuer cette perte masse étudiée par analyse thermogravimétrique (Figure III.29).

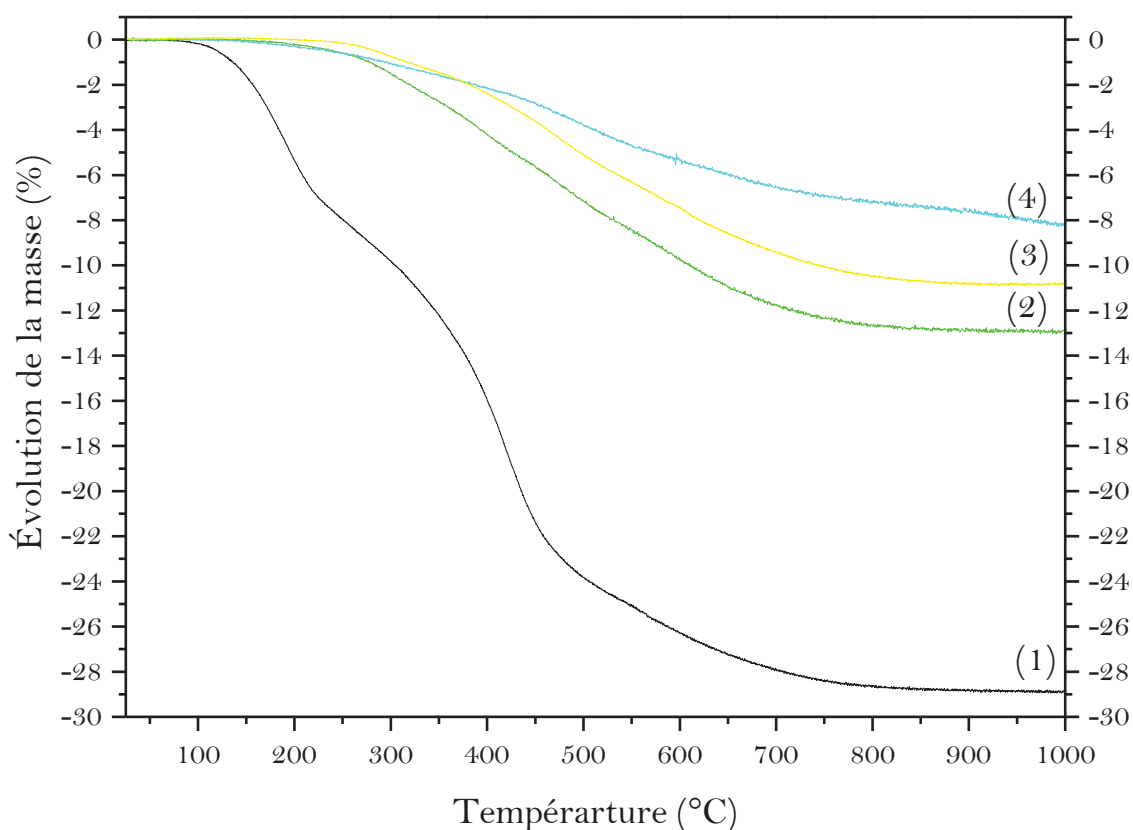


Figure III.29: Courbes ATG de l'AHPCS (1) et des échantillons BPs@AHPCS10 (2), BPs@AHPCS2 (3) et BPs@AHPCS0.25 (4)

L'AHPCS présente une perte de masse de 29%. L'ATG met en évidence logiquement que la quantité de BPs introduite dans l'AHPCS influence le comportement thermique de ce dernier. Les profils de perte de masse des échantillons **BPs@AHPCSX** ($X = 0.25, 2$ et 10) sont différents de celui de l'AHPCS avec une perte de masse en une étape alors que l'AHPCS présente plutôt une perte de masse en trois étapes. Le changement le plus notable sur la courbe ATG des échantillons **BPs@AHPCSX** ($X = 0.25, 2$ et 10) se situe dans le domaine des basses températures, domaine où des oligomères sont souvent éliminés. Par ailleurs, la perte de masse de ces échantillons est nettement diminuée passant d'environ 29% pour l'AHPCS à environ 13% pour l'échantillon **BPs@AHPCS10** soit un gain de 16% qui aura forcément un effet positif sur le retrait volumique. Une perte de masse de seulement 8% est mesurée après décomposition de l'échantillon **BPs@AHPCS0.25**.

Les mélanges **BPs@AHPCS0.25** et **BPs@AHPCS2** ont été isolés à différentes températures pendant le traitement thermique sous argon jusqu'à 1000°C. Chaque intermédiaire réactionnel a été analysé par spectroscopie IRTF (Figure III.30).

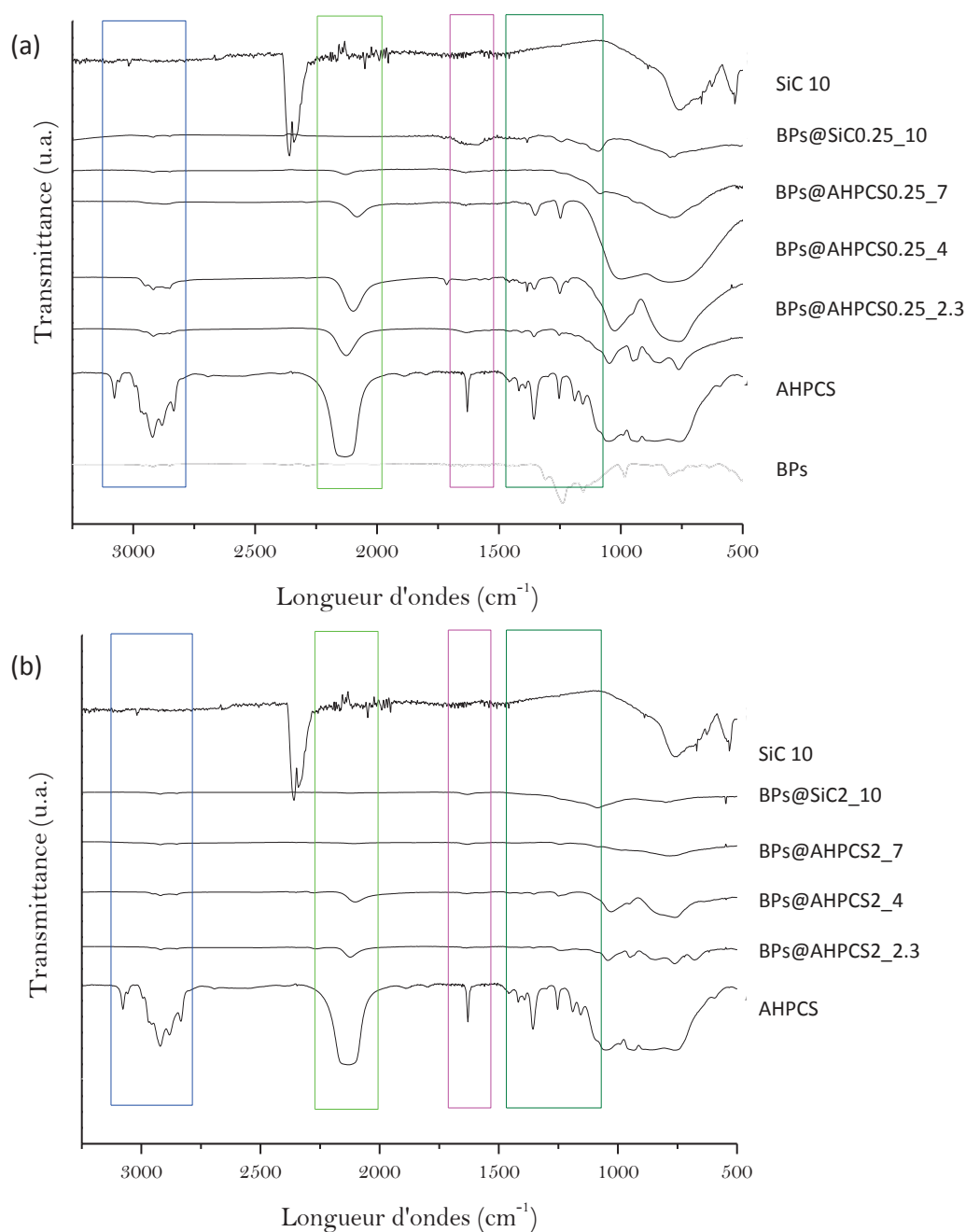


Figure III.30: Spectres IRTF des composés **BPs@AHPCS0.25** (a) et **BPs@AHPCS2** (b) isolés entre 230 et 1000°C

Les spectres infrarouges des intermédiaires réactionnels issus des échantillons **BPs@AHPCS0.25** et **BPs@AHPCS2** sont très semblables à ceux des intermédiaires issus de l'AHPCS. La réticulation du réseau polymérique est confirmée par la disparition des signaux des groupements allyliques (1630 cm⁻¹) et la diminution des intensités relatives des bandes relatives aux vibrations des liaisons Si-H à 2120 cm⁻¹ indiquant la formation de groupements de type Si-CH₂-Si. Ces données suggèrent que l'hydrosilylation est la réaction qui initie la réticulation. Par ailleurs, les bandes relatives aux liaisons C-H dans le domaine 2800-3250 cm⁻¹ diminuent rapidement en intensité. L'augmentation de la température à 400, 600 et

800°C est associée à l'importante diminution de l'intensité des bandes attribuées aux liaisons Si-H, C-H et aux unités CH₂. Après une pyrolyse à 1000°C, les bandes attribuées à ces groupes et unités disparaissent pour produire le réseau de base du carbure de silicium. Les mécanismes des réactions de minéralisation et de céramisation sont probablement radicalaires à la vue des hautes températures impliquées. Nous nous sommes plus spécifiquement intéressés aux spectres des échantillons **BP@SiC0.25_10** et **BP@SiC2_10** issus de la pyrolyse à 1000°C des échantillons **BP@AHPCS0.25** et **BP@AHPCS2**, respectivement. Ces spectres sont comparés à ceux du SiC issu de la pyrolyse de l'AHPCS à 1000°C et des particules de bore BP (Figure III.31).

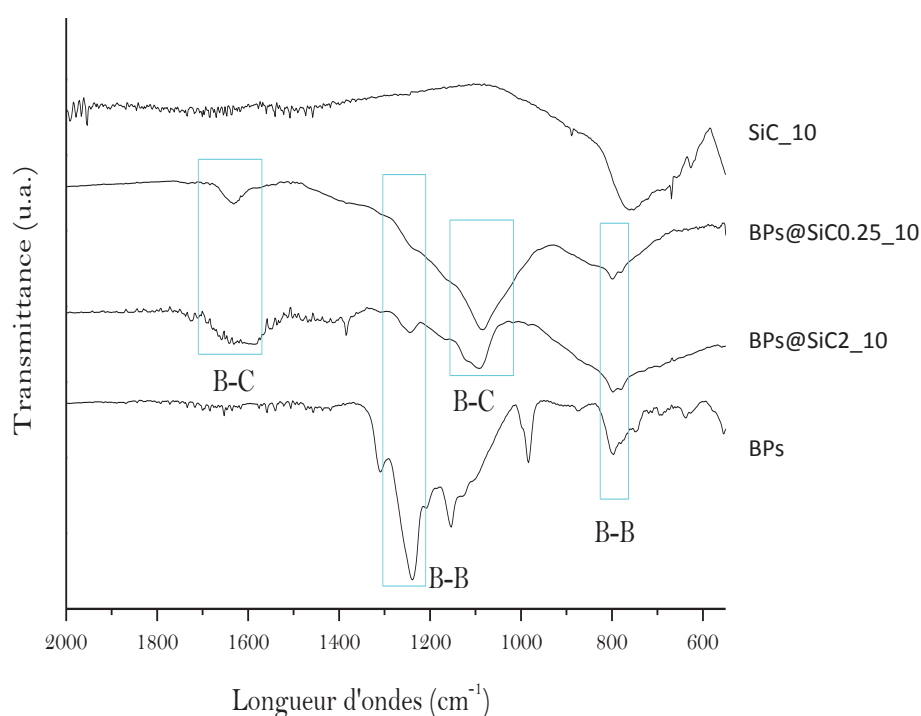


Figure III.31: Spectres IRTF du SiC₁₀, BP@0.25₁₀, BP@SiC_{2_10} et BP

Le spectre IRTF du SiC à 1000°C, *i.e.*, **SiC₁₀**, (Figure III.31) ne présente qu'une bande d'absorption à 800 cm⁻¹ caractéristique de la liaison Si-C. Les spectres des composés **BP@SiC0.25₁₀** et **BP@SiC2₁₀** présentent en plus les bandes d'absorption à 1080 et 1632 cm⁻¹ correspondant aux liaisons B-C et C-B-C présentes dans le carbure de bore B₄C^[39-44]. Les liaisons B-O ne sont pas observées (absence de la bande correspondante à 1022 cm⁻¹)^[45]. La bande ou plutôt l'épaule à 1238 cm⁻¹ dans le spectre des particules de bore, attribuée aux liaisons B-B (Figure III.31), est observé dans l'échantillon **BP@SiC2₁₀**. Il n'est pas identifié dans le spectre de l'échantillon **BP@SiC0.25₁₀** ce qui pourrait indiquer que le bore est totalement consommé dans cet échantillon. Un suivi par DRX de ces

échantillons serait utile à la compréhension de l'évolution des phases durant la pyrolyse. Il sera réalisé à travers la thèse CIFRE de Marion Schmidt.

II.3.3) Caractérisation des échantillons BPs@SiCX_Y

Nous avons procédé à la caractérisation des échantillons **BPs@SiCX₁₀** (X = 0.25, 2 et 10) mais aussi ceux pyrolysés à plus haute température que l'on nommera dans la suite **BPs@SiCX_Y** (X = 0.25, 2 et 10 ; Y = 12 pour 1200°C, 14 pour 1400°C et 16 pour 1600°C). Les échantillons ont tout d'abord été caractérisés par diffraction des rayons X.

Les échantillons **BPs@SiCX₁₀** (X = 0.25, 2 et 10) sont amorphes quelle que soit la formulation comme démontré par diffraction des rayons X (Figure III.32) ce qui est un avantage dans l'optique de la réalisation de membranes permselective aux gaz dans le chapitre V. En cela, les diffractogrammes de ces échantillons sont semblables à celui du SiC élaboré à la même température et sous la même atmosphère à partir de l'AHPCS.

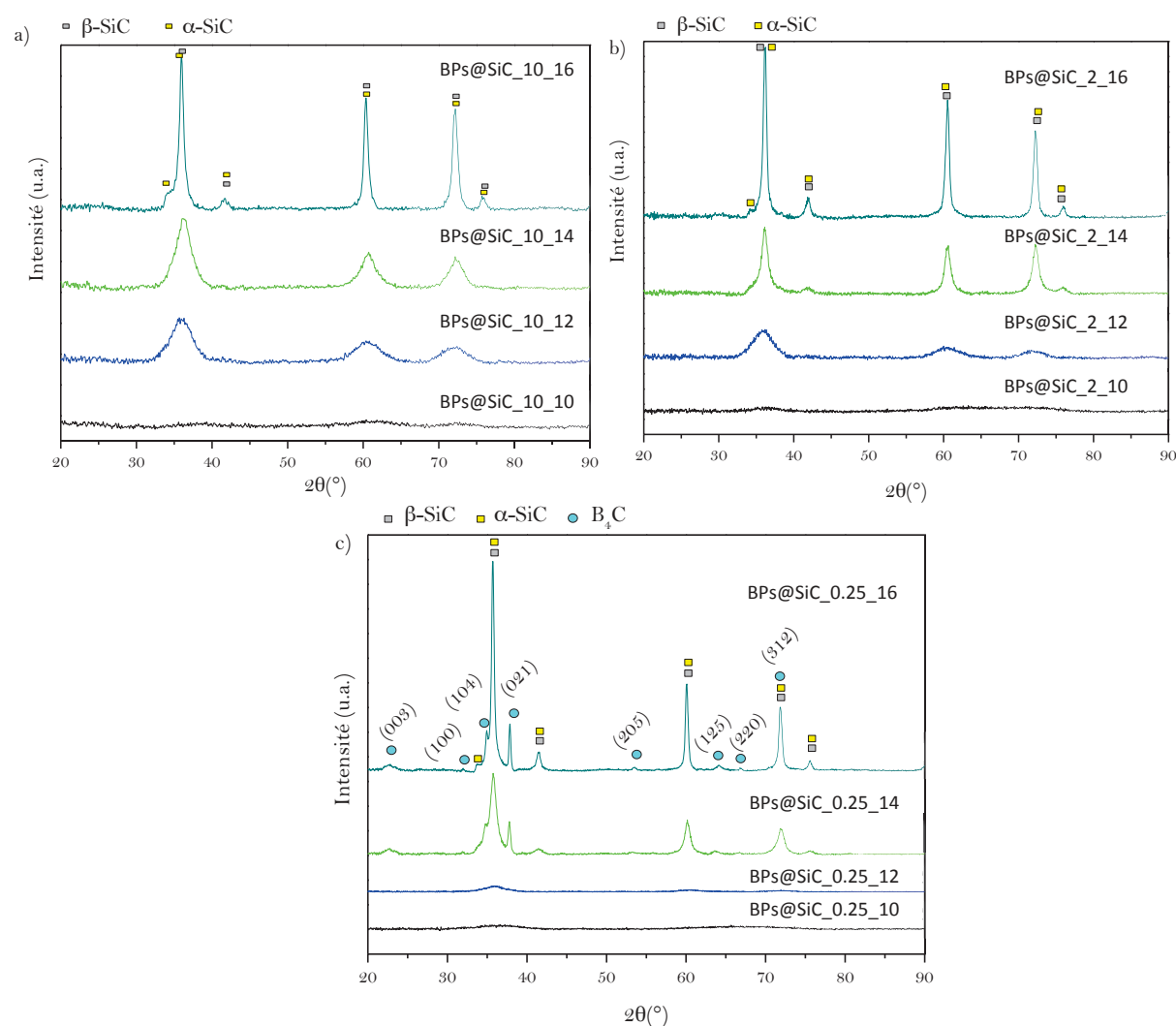


Figure III.32: Diffractogramme DRX des BPs@SiC10_Y (a), BPs@SiC2_Y (b), BPs@SiC0.25_Y (c) avec Y=10 (1000°C), 12 (1200°C), 14 (1400°C) et 16 (1600°C)

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

L'élévation de la température de pyrolyse à 1200°C provoque la cristallisation de la phase β du SiC. Toutefois, les pics de diffraction caractéristiques de cette phase semblent de plus en plus diffus, *i.e.*, la cristallisation est de moins en moins prononcée, avec l'augmentation du taux de bore dans le matériau de l'échantillon **BP@SiC10_12** à l'échantillon **BP@SiC0.25_12**. Toutefois, la tendance s'inverse après une pyrolyse à 1400°C : la phase β du SiC est plus cristallisée lorsque le taux de bore est important dans le matériau et de nouveaux pics de diffractions apparaissent dans le diffractogramme de l'échantillon **BP@SiC0.25_14**. Une phase de carbure de bore B_4C définie par les pics de diffractions à $2\theta = 22,7^\circ, 31,99^\circ, 34,94^\circ, 37,88^\circ, 53,56^\circ, 64,15^\circ, 66,89^\circ$ et $71,78^\circ$, correspondant respectivement aux plans de diffractions (003), (100), (104), (021), (205), (125), (220) et (312)^[46] est ainsi identifiée. Cette phase B_4C continue à cristalliser dans l'échantillon **BP@SiC0.25_16** en parallèle de l'apparition des pics de diffraction de la phase α du SiC. La phase α -SiC cristallise dans tous les échantillons. Ainsi un composite B_4C/SiC est préparé à partir de la formulation **BP@AHPCS0.25** sans doute en raison de la réaction des espèces carbonées émanant de l'AHPCS au cours de sa pyrolyse avec les particules de bore. Cette réaction forme la phase B_4C qui reste amorphe jusqu'à 1200°C.

La mesure de la taille des cristallites de la phase β -SiC à partir du pic de diffraction (002) émergent à 60° à l'aide de la formule de Scherrer permet d'identifier l'effet du bore dans le matériau final (Figure III.33).

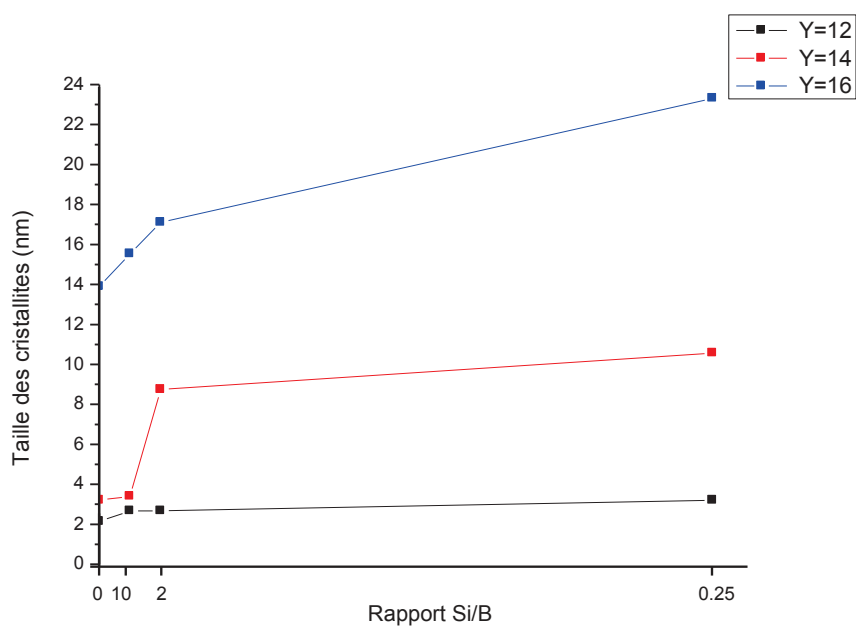


Figure III.33: Evolution de la taille moyenne des cristallites B-SiC dans l'échantillon SiC et les formulations **BP@SiC10_Y**, **BP@SiC2_Y** et **BP@SiC0.25_Y**

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

La taille des cristallites β -SiC est finalement très proche dans tous les échantillons après une pyrolyse à 1000 et 1200°C alors que la cristallisation semblait diminuer avec l'augmentation du taux de bore dans l'AHPCS sur la base des diffractogrammes RX. Comme mentionné précédemment, la taille des cristallites β -SiC augmente avec la teneur en bore de l'échantillon correspondant après une pyrolyse à 1400°C et 1600°C. La taille moyenne des cristallites B_4C calculée à partir du pic de diffraction (021) situé à 37,88° est de 26 et 35 nm pour les échantillons **BP@SiC0.25_14** et **BP@SiC0.25_16**.

Les caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) ont été complétées à l'aide des analyses par spectroscopie Raman pour les échantillons **BP@SiC10_14**, **BP@SiC0.25_14** et **BP@SiC0.25_16** (Figure III.34).

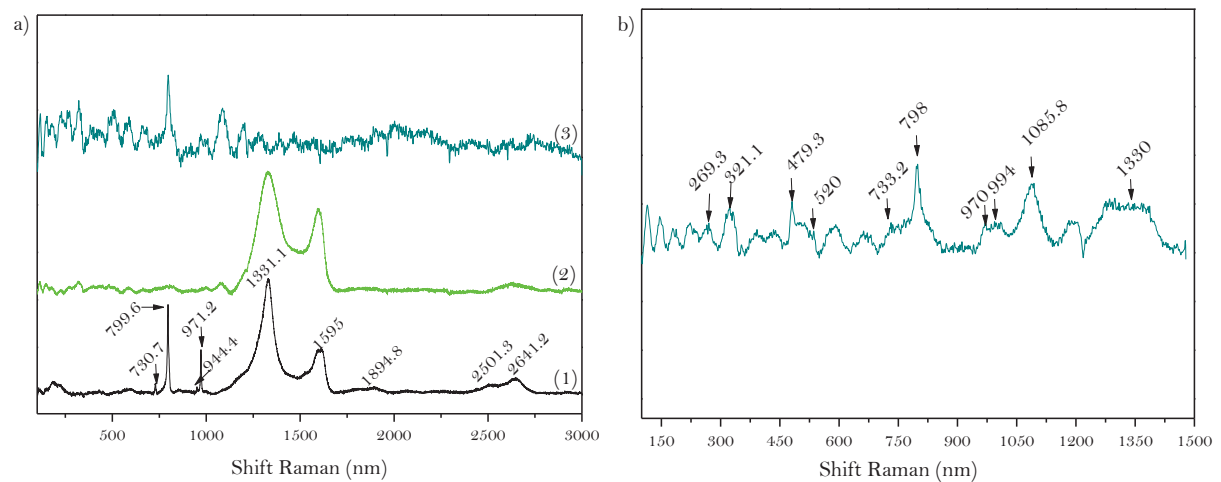


Figure III.34: Spectres Raman des matériaux **BP@SiC10_14** (a1), **BP@SiC0.25_14**, **BP@SiC0.25_16** (a2), et zoom sur le domaine 125-1500 cm^{-1} pour l'échantillon **BP@SiC0.25_16** (a3 et b)

Les bandes d'absorption D et G à 1350 et 1580 cm^{-1} caractéristiques de la présence de carbone amorphe au sein de la céramique sont présentes dans les échantillons **BP@SiC10_14** (a1) et **BP@SiC0.25_14** (a2). Des fréquences de vibration de type TO à 799,6 cm^{-1} , LO à 971,2 cm^{-1} , caractéristiques du SiC, sont également présentes sur le spectre de l'échantillon **BP@SiC10_14** (Figure III.34 (a1)). Des liaisons de type B-B sont également identifiées au sein de ce matériau comme l'atteste l'apparition des modes de vibration E_g et A_{1g} respectivement à 730,7 et 944,4 cm^{-1} [47,48]. Ce type de liaison a précédemment été caractérisé par spectroscopie IRTF dans la même formulation préparée à 1000°C. Ces modes de vibration ne sont plus présents dans l'échantillon **BP@SiC0.25_14** (Figure III.34 (a2)) alors que le carbone libre est toujours présent. La phase B_4C caractérisée par les bandes de vibration à 269,3, 321,1, 479,3, 520, 733, 994, 1085 et 1330 cm^{-1} peut être identifiée dans le spectre Raman de l'échantillon **BP@SiC0.25_16** (Figure III.34 (a3) et b)). Le carbone

Chapitre III : Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir

semble par ailleurs totalement consommé au bénéfice du B_4C . C'est un avantage clair pour la stabilité du matériau, notamment vis-à-vis de l'oxydation.

Des masses volumiques de respectivement 2,68 et 2,72 g/cm^3 ont été déterminées pour les échantillons **BPs@SiC10_14** et **BPs@SiC0.25_14**. Ces valeurs sont comparées à celles relevées dans la littérature pour le B_4C , le B, le SiC et l'échantillon **SiC_10** dans la Figure III.35^[49,50]. L'introduction de bore dans l'AHPCS augmente la masse volumique de 10-15 % par rapport au **SiC_10**.

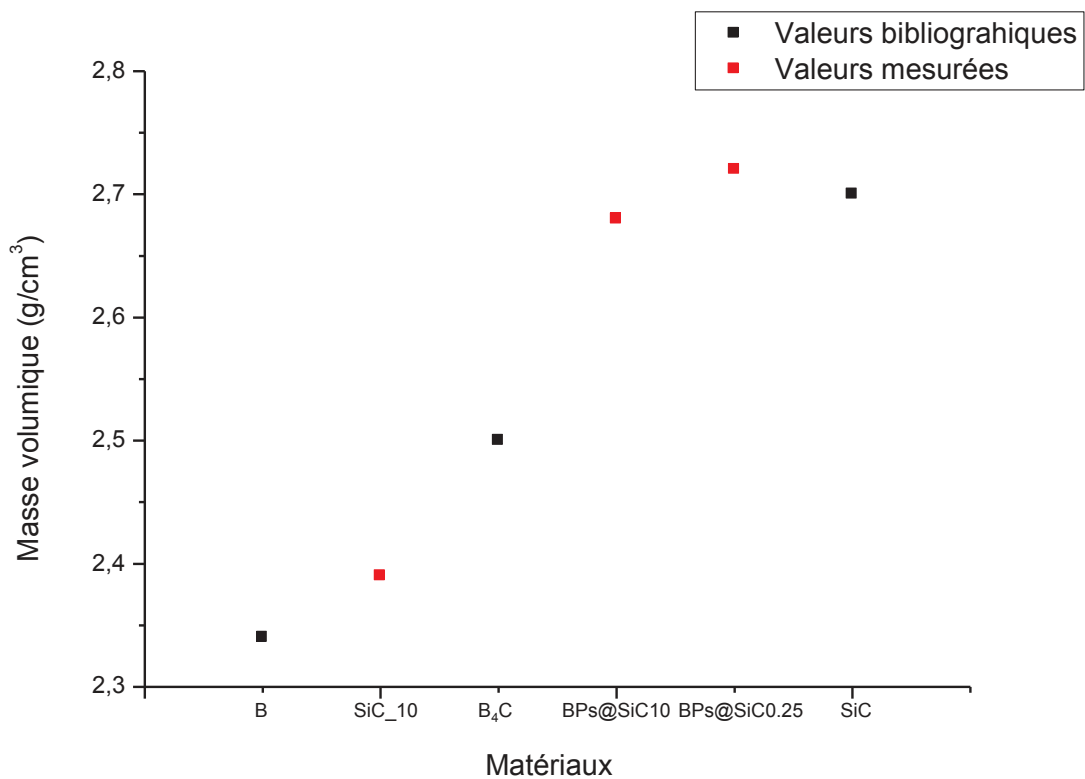


Figure III.35: Masses volumiques du bore, B_4C , SiC et BPs@SiC 10_1400 et BPs@SiC 0.25_1400

Une cartographie réalisée sur l'échantillon **BPs@SiC0.25_16** permet de confirmer la présence des éléments bore, carbone et silicium dans le matériau final et en particulier la nature « composite » du matériau puisque les éléments B et Si ne sont pas distribués de façon homogène contrairement à l'élément C qui est présent dans les deux phases constituant le matériau composite (Figure III.36).

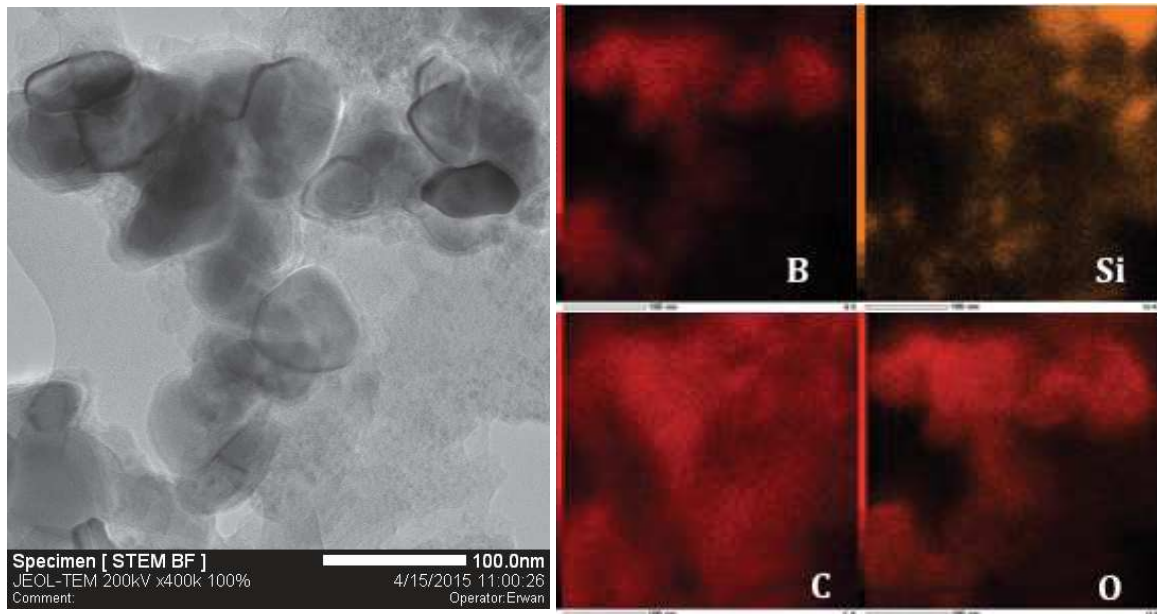


Figure III.36: Clichés MET et cartographie du PBs@SiC0.25_16

Des analyses par Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont été réalisées sur cet échantillon (Figure III.36 et Figure III.37). Ces clichés révèlent la présence de cristallites de 50-80 nm entourées d'une couche très fine (quelques nanomètres d'épaisseur). Ce type de nanostructure est visible sur le cliché de la Figure III.37 qui montre une cristallite de carbure de bore de quelques dizaines de nanomètres recouverte d'une couche de carbone de 5 nm à la manière d'un système cœur-coquille. Le cliché de diffraction met également en évidence la présence de β -SiC ainsi que du B_4C .

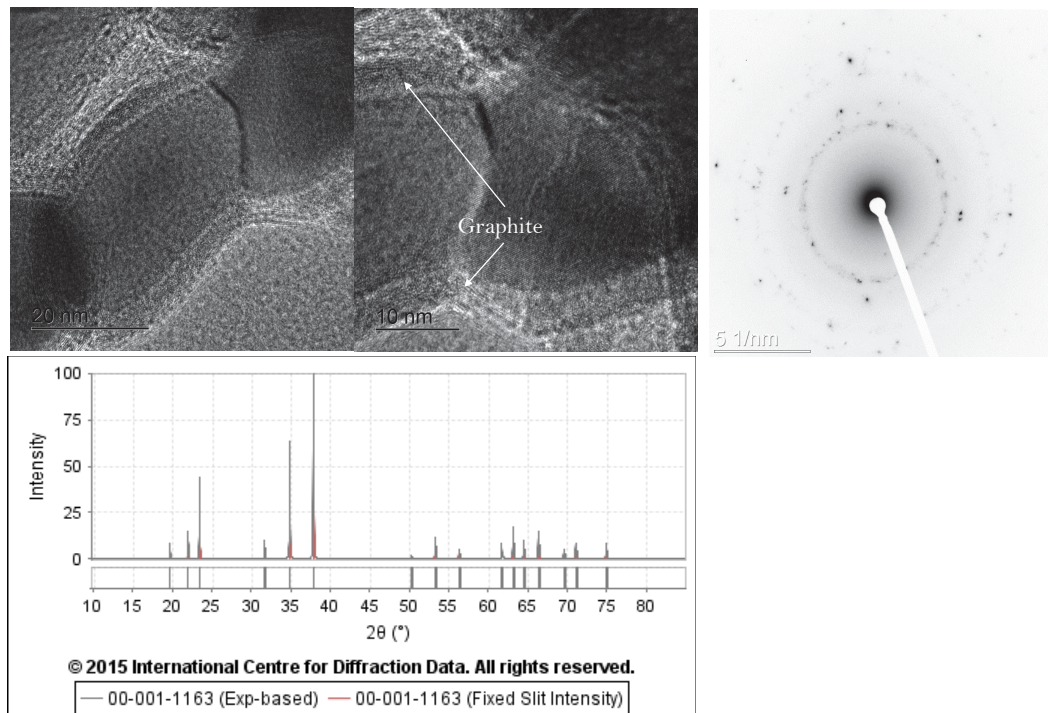


Figure III.37: Images MET du B_4C au sein du PBs@SiC0.25_16

Chapitre III : *Elaboration de carbure de silicium (SiC) et de ses dérivés composites à partir*

La présente étude confirme la nature réactive des particules de bore, probablement avec les gaz de pyrolyse comme le propylène, l'éthylène et le méthane; espèces gazeuses identifiées lors de la conversion de l'AHPCS en SiC. Il en ressort de cette étude que l'introduction de particules de bore BPs dans l'AHPCS offre une réactivité intéressante pour générer des matériaux amorphes à 1000°C tout en proposant des rendements céramiques sensiblement augmentés par rapport à l'AHPCS. L'augmentation de ces rendements céramiques a pour avantage non négligeable de diminuer le retrait volumique et donc les contraintes mécaniques liées.

Par ailleurs, des matériaux composites peuvent être obtenus à très haute température pour apporter de la fonctionnalité au SiC.

Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de l'allylhydridopolycarbosilane. Ce dernier étant liquide, il peut s'adapter à de nombreux procédés de mise en forme. Cependant, le désavantage majeur de ce polymère est la perte de masse qu'il subit (28%) associée à l'augmentation considérable de la densité au cours d'une pyrolyse à 1000°C sous argon. Cette perte de masse couplée à une grande densification entraîne inévitablement un retrait volumique très important (environ 60%) pouvant provoquer des fissures ou des macrodéfauts sur des matériaux mis en forme tels que des pièces ou encore des revêtements.

Afin de s'affranchir de cette contrainte, ce chapitre a eu pour objectif l'élaboration de matériaux de type (nano)composite par dispersion de nanodiamants (NDs) et de particules de bore (BPs) dans l'AHPCS. Cette stratégie d'élaboration a mis en évidence le caractère passif des NDs et actif des BPs qui ont en particulier permis d'élaborer des composites B_4C/SiC . Toutes ces phases ont été identifiées par différentes techniques d'analyses telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman ou la microscopie électronique à transmission. Cette approche a permis d'améliorer sensiblement le rendement céramique de l'AHPCS et de diminuer le retrait volumique observé lors de la pyrolyse des pièces élaborées. Les résultats très intéressants obtenus en particulier sur l'utilisation de particules de bore nous permettent d'envisager l'élaboration de membranes exemptes de défauts comme nous le verrons dans le chapitre V. Cependant, la dispersion de particules reste problématique, en particulier la stabilité de celles-ci dans l'AHPCS. Pour ces raisons et pour générer des matériaux à la structure et à la composition homogènes, le chapitre IV va se consacrer à l'insertion de bore dans l'AHPCS à l'aide de la chimie moléculaire.

Références

- [1] K. Nishiyabu, S. Matsuzaki, M. Kotani, in *16th International Conference on composite Materials*, Kyoto, **2007**.
- [2] R. Sreeja, B. Suaminathan, A. Puinuly, T. V. Sebastian, S. Packisiramy, *Material Science Engineering B* **2010**, *168*, 204-207.
- [3] R. Lee, (Ed.: S. Matsuzaki), Jacobs ESTS Grou[^]/ICRE, Marshal Space Center, **2009**.
- [4] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chemistry Letters* **1975**, 931-934.
- [5] C. K. Whitmarsh, L. V. Interrante, *Organometallics* **1991**, *10*, 1336-1344.
- [6] C. K. Whitmarsh, L. V. Interrante, *U.S. Patent N°5,153,295* **1992**.
- [7] K. Sarabjeet, R. Riedel, E. ionescu, *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 3571-3578.
- [8] L. V. interrante, K. Moares, Q. Liu, M. Lu, A. Puerta, L. G. Sneddon, *Pure Applied Chermistry* **2002**, *74*, 2111-2117.
- [9] P. J. Launer, in *Silicon compounds register and review* (Ed.: B. A. a. al), New-York, **1987**.
- [10] V. Proust, (Montpellier), **2016**.
- [11] I. Childres, L. A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y. P. Chen, *RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE AND RELATED MATERIALS*.
- [12] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, *Journal of American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805-1837.
- [13] F. Sandra, A. Ballestero, V. L. Nguyen, M. N.Tsampas, P. Vernoux, C. Balan, Y. Iwamoto, U. B. Dermirci, P. Miele, S. Bernard, *Journal of Membrane Science* **2016**, *501*, 79-92.
- [14] V. Salles, S. Bernard, J. Li, A. Brioude, S. Chehaid, S. Foucaud, P. Miele, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 2920-2929.
- [15] X. Yan, L. Gottardo, S. Bernard, P. Dibandjo, A. Brioude, H. Moutaabbid, P. Miele, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6325-6334.
- [16] J. Yana, A. Wanga, D. P. Kim, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *100*, 128-133.
- [17] Y. F. Shi, Y. Meng, D. H. Chen, S. J. Cheng, P. Chen, H. F. Yang, Y. Wan, D. Y. Zhao, *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 561-567.
- [18] J. Yan, A. Wang, D. P. Kim, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 5429-5433.
- [19] N. Janakiraman, F. Aldinger, *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *91*, 163-173.
- [20] T. Konegger, R. Patidar, R. K. Bordia, *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, *35*, 2679-2683.
- [21] P. Greil, *Journal of The American Ceramic Society* **1995**, *78*, 835-848.
- [22] P. Greil, *Advanced Engineering Mateirals* **2000**, *2*, 339-348.
- [23] E. Bernardo, L.Fiocco, G. Parciannello, E. Storti, P. Colombo, *Mateirals* **2014**, *7*, 1927-1956.
- [24] P. Greil, **1995**, *78*, 835-848.
- [25] G. M. P. Colombo, R. Riedel, G.D. Sorarù, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 1805-1837.
- [26] P. Greil, M. Seibold, *Journal of Material Science* **1992**, *27*, 1053-1060.
- [27] T. Erny, (Düsseldorf), **1996**.
- [28] D.Seyferth, N.Bryson, D. P. Workman, C. A. Sobon, *Journal of the American Ceramic Society* **1991**, *74*, 2687-2689.
- [29] F. Hönack, R. Riedel, *Advanced Engineering Materials* **2003**, *5*, 122-125.

- [30] L.Yongming, Z. Zhimin, X. Caihong, M.Xuening, *Materials Letters* **2008**, 62, 3570-3572.
- [31] Y. Luo, Z. Zheng, X.Mei, C.Xu, *Journal of Crystal Growth* **2008**, 310, 3372-3375.
- [32] L. Yongming, Z. Zhimin, M. Xuening, X. Caihong, *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 113, 26-30.
- [33] J. Yang, S. Dong, Y. Ding, Z. Wang, H. Zhou, B. Lu, *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, 93, 2117-2120.
- [34] S. Corradetti, S. Carturan, L. Biasetto, A. Andrighetto, P. Colombo, *Journal of Nuclear Materials* **2013**, 432, 212-221.
- [35] E. Bernardo, I. Ponsot, P. Colombo, S. Grasso, H. Porwal, M. J. Reece, *Ceramics International* **2014**, 40, 14493-14500.
- [36] A. W. Weimer, W. G. Moore, R. Roach, J. E. Hitt, R. S. Dixit, *Journal of the American Ceramic Society* **1992**, 75, 2509-2514.
- [37] R. Freer, *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, Kluwer Academic Publishers, London, **1989**.
- [38] A. W. Weimer, *Carbides, Nitrides and Borides Synthesis and Processing*, Chapman et Hall, London, **1997**.
- [39] C. Baohe, J. Adams, S. Szewczyk, *MRS Proceedings*, 848, 457-462.
- [40] V.Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, M. Chhowalla, *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, 94, 3605-3628.
- [41] U. Kuhlmann, H. Werheit, K. A. Schwetz, *Journal of Alloy Compounds* **1992**, 189, 259-258.
- [42] K. Shirai, S. Emura, *Journal of physics: Condensed Matter* **1996**, 8, 10919-10929.
- [43] H. Werheit, *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 154, 79-86.
- [44] H. Werheit, *Journal of physics of Condensed Materials* **2010**, 22, 395401.
- [45] D. Peak, G. W. Luther, D. L. Sparks, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2003**, 67, 2551-2560.
- [46] S. M. E., *Advanced Powder Technology* **2011**, 22, 354-358.
- [47] D. Vladislav, *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, 94, 3605-3628.
- [48] H. Werheit, *Journal of physics: Condensed Matter* **2010**, 22, 045401.
- [49] B. Yinon, **2015**.
- [50] M. M. Balakrishnarajan, *New Journal of Chemistry* **2007**, 31, 473-485.

Chapitre IV : *Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux*

Chapitre IV : *Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux*

Chapitre IV : *Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux*

Sommaire

Introduction	145
I) Synthèse des polyborocarbosilanes à partir de l’AHPCS.....	147
I.1) L’hydroboration	147
I.2) Synthèse des polyborocarbosilanes de type AHPCSBX (X = 0.03→0.3).....	149
I.2.1) Caractérisation des polyborocarbosilanes par spectroscopie IRTF	150
I.2.2) Caractérisation des polyborocarbosilanes par RMN solide	151
II) Pyrolyse des polyborocarbosilanes et conversion en céramique	155
II.1) Analyses thermogravimétriques (ATG).....	155
II.2) Caractérisation des intermédiaires de pyrolyse par spectroscopie IRTF et RMN	157
II.2.1) Caractérisation des intermédiaires réactionnels par spectroscopie IRTF.....	157
II.2.2) Caractérisation des intermédiaires réactionnels par RMN solide	159
III) Caractérisation des céramiques	163
III.1) Evolution structurale par diffraction des rayons X.....	163
III.2) Evolution structurale par spectroscopie Raman	167
IV) Mise en forme des échantillons.....	168
IV.1) Stratégies mises en place.....	168
IV.2) Elaboration d’objets massifs	170
IV.2.1) Retrait volumique	170
IV.2.2) Elaboration d’objets massifs par pressage à chaud des polyborocarbosilanes.....	170
Conclusion.....	174

Chapitre IV : *Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux*

Nomenclature

AHPCS : AllylHydridoPolyCarbosilane

BH₃.SMe₂ : Diméthylesulfure de borane

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

B₂H₆ : Diborane

9BBN : 9-BoraBicyclo[3.3.1]nonane

AHPCSBX : AHPCS hydroboraté pour un taux de bore « X »

SiBCX : Carbure de silicium contenant du bore (hydroboration) à un taux « X »

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

MAS : Magical Angle Spinning

Cp : Cross Polarisation

Bps@AHPCSX: AHPCS contenant des particules de bore à un taux « X »

Bps@SiCX: SiC contenant du bore (dispersion de particules) à un taux « X »

IRTF : InfraRouge par Transformée de Fourier

DRX : Diffraction des Rayons X

SiC : Carbure de silicium

SiCN : Carbonitride de silicium

SiBCN : Borocarbonitride de silicium

B : Bore

C : carbone

N : Azote

O : Oxygène

Si : Silicium

Chapitre IV : *Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux*

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre III l'intérêt de préparer des composites autour du système Si-C-B sous forme massive en dispersant des particules de bore dans l'AHPCS pour en particulier combattre le retrait volumique de ce dernier. Il s'avère toutefois assez complexe de contrôler l'homogénéité structurale et compositionnelle de ces composites en raison de la difficulté de distribuer de façon homogène les particules dans le polymère. Le seul recours pour contrôler cette composition est la chimie. Dans ce chapitre, les céramiques Si-C-B sont toujours élaborées par la voie « polymères précéramiques ». Cependant, nous avons concentré nos efforts sur la synthèse de polymères à source unique, c'est-à-dire contenant les éléments des matériaux visés et dont la proportion est contrôlée et ajustée à l'échelle moléculaire. C'est ce qui est entrepris dans la première partie de ce chapitre à travers l'utilisation de complexes à base de borane de type $BH_3 \cdot SMe_2$ et du précurseur SiC déjà utilisé dans le chapitre précédent, l'AHPCS. Comme dans le chapitre III, nous avons cherché à étudier chaque étape du procédé d'élaboration de ces matériaux allant des polymères aux matériaux massifs finaux en passant par le procédé de mise en forme. En particulier nous avons étudié l'effet de la proportion de bore sur les capacités de mise en forme des polymères et sur les propriétés finales des céramiques générées.

Chapitre IV : Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

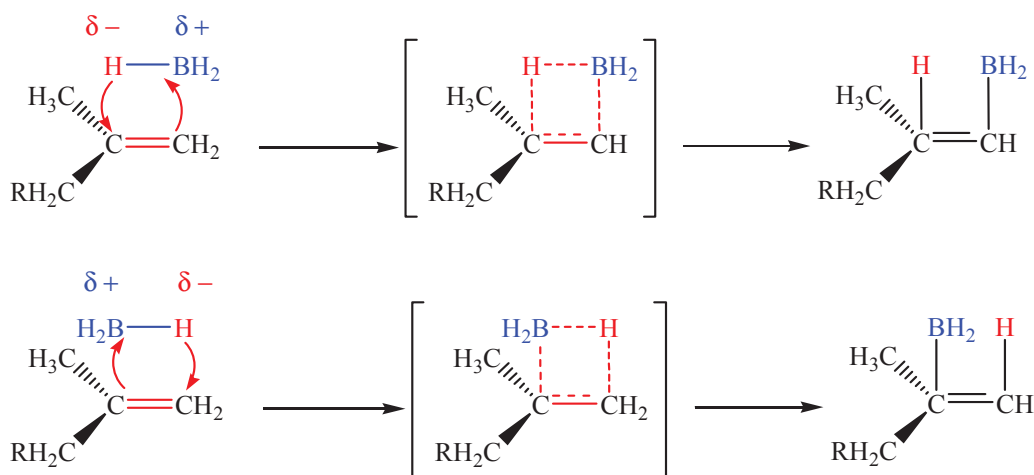
I) Synthèse des polyborocarbosilanes à partir de l’AHPCS

Afin de s’affranchir des problèmes de stabilité des suspensions réalisées dans le chapitre III et d’obtenir ainsi une très bonne distribution du bore au sein de la céramique finale, ce dernier est introduit dans l’AHPCS à l’échelle moléculaire. La présence de groupements allyliques dans l’AHPCS permet d’entrevoir différentes réactions. Outre le fait que ces groupements régissent avec les liaisons Si-H par des mécanismes d’hydrosilylation, ils sont également connus pour subir des réactions d’hydroboration avec des liaisons B-H. C’est donc un moyen simple d’ajouter le bore sur l’AHPCS à l’échelle moléculaire.

I.1) L’hydroboration

En général, l’hydroboration consiste en l’addition de l’élément bore sur des alkenes *via* l’utilisation de boranes BH_3 . Cependant, BH_3 , un acide de Lewis fort, est un réactif instable et se transforme en un dimère (particulièrement en phase gazeuse); le gaz toxique diborane B_2H_6 . Le borane est préférentiellement utilisé sous forme d’*adducts* avec une base de Lewis (ethers, amines ou sulfures) tels que $BH_3 \cdot SMe_2$ et $BH_3 \cdot THF$. Ces complexes agissent chimiquement comme le borane. Ces solutions de BH_3 sont disponibles commercialement et sont facilement manipulables.

L’atome de bore préfère s’ajouter sur l’atome de carbone le moins substitué de la double liaison. Cette addition est justifiée pour une raison d’encombrement stérique. La première étape du mécanisme réactionnel est l’interaction entre la paire d’électrons π de l’alcène, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) du bore (atome le plus déficient en électrons du borane) (Figure IV.1).



Chapitre IV : Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

Dans l'état de transition, la formation de la liaison carbone-bore est plus avancée que la formation de la liaison carbone-hydrogène, bien que le mécanisme soit concerté. Ceci s'illustre schématiquement par une plus faible longueur de la liaison carbone-bore. Dans l'état de transition, l'atome de carbone de la nouvelle liaison carbone-hydrogène porte une charge positive partielle sans formation d'ion carbénium. Par ailleurs, l'état de transition avec le bore sur le carbone le moins substitué est favorisé énergétiquement car la charge positive partielle est plus stabilisée en raison d'une hyperconjugaison^[1].

La formule de l'AHPCS est $[\text{SiH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_{0,1}[\text{SiH}_2\text{CH}_2]_{0,9}$ ^[2] et présente donc 0.1 mole de groupement allyliques par mole de polymère. L'hydroboration est donc basée sur la réactivité entre les sites réactifs que représentent les groupements allyliques de l'AHPCS et les fonctions B-H du borane, au nombre de trois. Par conséquent, un équivalent de 0.1/3 moles de borane est additionné pour aboutir à une hydroboration totale des groupements allyliques en ne tenant pas compte de l'influence de la structure du polymère, de son encombrement stérique et de la présence d'autres sites réactifs. Les réactions d'hydroboration sur des alcènes ont classiquement lieu sur le carbone terminal. En revanche, il doit être mentionné que dans notre cas, cette réaction est non régio-sélective^[3-6] et peut donc intervenir sur les deux carbones de la double liaison allylique (Figure IV.2).

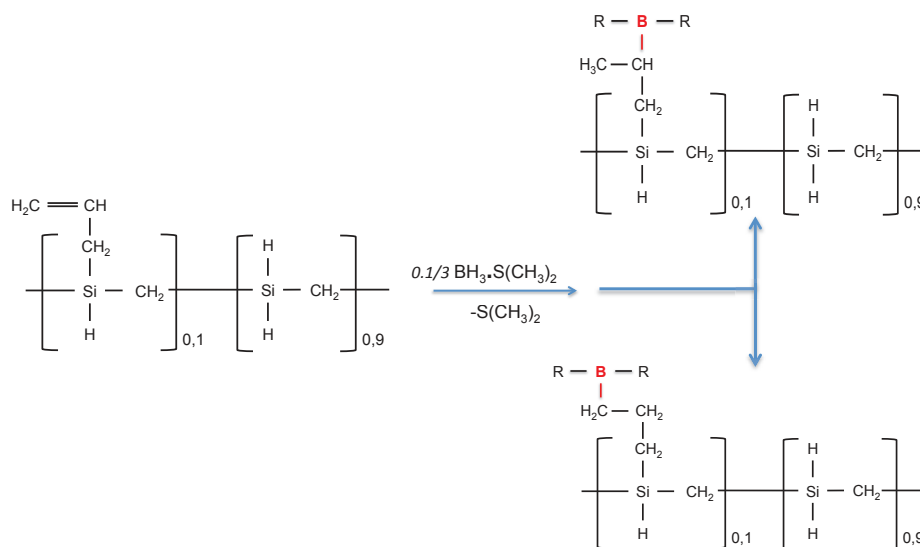


Figure IV.2: Réactions attendues entre l'AHPCS et $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$

La raison est la nature des groupements substituants du silicium ainsi que le manque de régioélectivité du $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ ^[3]. Cette dépendance a été remarquée par J. Myer^[7] dans le cadre de l'hydroboration de vinylchlorométhylsilanes allant de R-SiMe_3 à R-SiCl_3 avec $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$. La substitution des atomes de chlore par les groupements méthyles entraîne un greffage différent des atomes de bore sur le carbone en position β et α . Cette différence

Chapitre IV : Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

s'explique par la plus grande électronégativité des atomes de chlore que celle des groupements méthyles. Les effets électroniques sont alors prédominants sur les effets stériques lors de la réaction^[7].

Dans le cas de l'hydroboration de l'AHPCS, la fonction générée est de type BR_3 pour une réaction totale et BH_xR_{3-x} pour une réaction partielle, R représentant l'unité $[C_3H_6SiH]_{0,1}[SiH_2CH_2]_{0,9}$. L'hydroboration est particulièrement connue pour les polysilazanes. Des céramiques de type SiBCN ont en effet été élaborées par traitement thermique de polycarbosilanes^[1,6,8,9] ou polysilylcarbodi-imides^[3] modifiés par hydroboration avec du $BH_3.SMe_2$. Lors de la synthèse ou de la modification des polymères précéramiques, nous avons démontré la non régiosélectivité de la réaction d'hydroboration^[8-12].

L'hydroboration des polycarbosilanes est peu reportée. Elle est généralement réalisée avec le 9-Borabicyclo[3,3,1]nonane (9BBN). A la différence du $BH_3.SMe_2$, ce dernier ne présente qu'une seule fonction B-H. Cette stratégie a été mise en oeuvre par L. G. Sneddon^[13] et L.Zhang^[14] pour hydroborater l'AHPCS. Cependant, le gain en termes de rendement céramique est faible par rapport à l'AHPCS. Ils ont également testé $BH_3.SMe_2$ mais observaient le manque de contrôle du degré de réticulation pendant la synthèse. Nous avons repris cette réaction entre l'AHPCS et $BH_3.SMe_2$ pour élaborer des polymères avec différents taux de bore et de degrés de réticulation. L'objectif étant d'obtenir des polymères avec des hauts rendements céramiques tout en présentant une capacité de mise en forme pour générer des objets massifs avec un changement dimensionnel limité.

1.2) Synthèse des polyborocarbosilanes de type AHPCSBX (X = 0.03→0.3)

Comme présenté ci-dessus, l'hydroboration avec $BH_3.SMe_2$ est considérée comme étant totale en tenant compte des 0.1 mole de groupements allyliques présents dans l'AHPCS ce qui correspond à une mole d'AHPCS. Le polymère issu de cette réaction sera nommé **AHPCSB0.1** (voir chapitre II pour les quantités et volumes de composés utilisés). Afin de suivre l'influence de la proportion du taux de bore contenu dans l'AHPCS sur les propriétés de la céramique finale, nous avons volontairement introduit une quantité de borane correspondant à une hydroboration partielle. Le polymère correspondant sera référencé **AHPCSB0.03**. De la même manière, nous avons additionné une quantité importante de borane pour voir si des réactions autres que l'hydroboration pouvaient intervenir dans la modification de l'AHPCS par du bore. Le polymère correspondant sera référencé **AHPCSB0.3**. La modification du taux de bore introduit agit directement sur la rhéologie et

l’état physique des polymères. Alors que l’AHPCS est un liquide, le polymère **AHPCSB0.03** se gélifie et les polymères **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.3** sont solides. Ce changement est probablement lié à l’augmentation du degré de réticulation des polymères avec l’augmentation de la proportion de bore ajoutée dans l’AHPCS. Ces polymères ont tout d’abord été caractérisés par spectroscopie infrarouge (IRTF). Les résultats sont systématiquement comparés à ceux obtenus à partir de l’AHPCS.

1.2.1) Caractérisation des polyborocarbosilanes par spectroscopie IRTF

Les spectres IRTF de l’AHPCS et des échantillons **AHPCSB0.03**, **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.3** sont présentés sur la Figure IV.3.

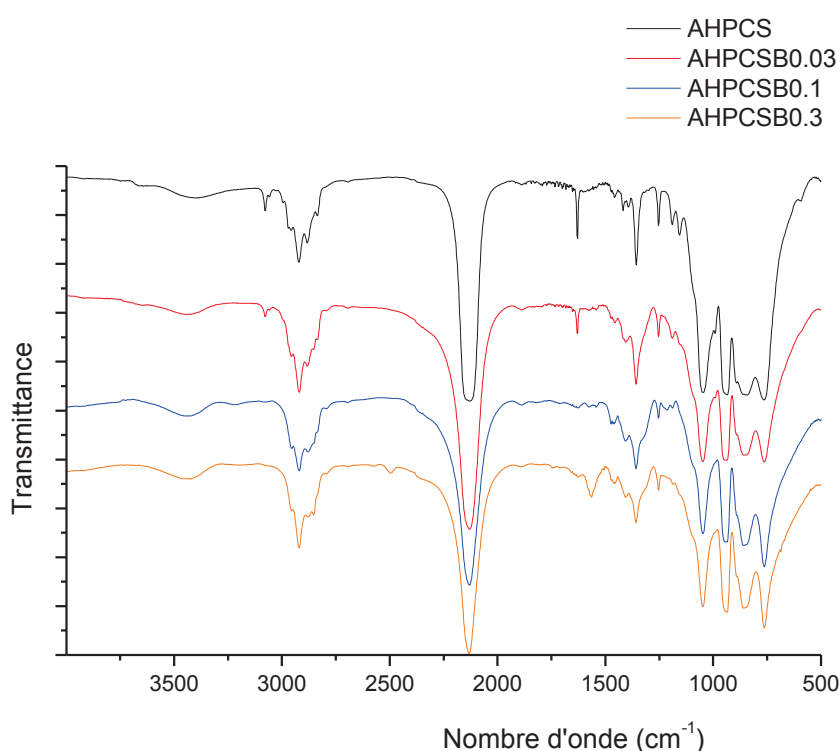


Figure IV.3 : Spectres IRTF de l’AHPCS et des polymères AHPCSB0.03, AHPCSB0.1 et AHPCSB0.3

Le spectre IRTF de l’AHPCS a déjà été étudié dans le chapitre III de ce manuscrit. Les sites réactifs allyliques sont présents et caractérisés par des pics correspondants aux vibrations de déformation à 1630 et 3020 cm^{-1} . Les fonctions Si-H (absorption à 2120 cm^{-1}) ainsi que les groupements Si-CH₃ (1250 cm^{-1}) sont également identifiés. La majorité des bandes présentes dans l’AHPCS est identifiée dans les échantillons **AHPCSBX** (X = 0.03, 0.1, 0.3). Toutefois, la participation des groupements allyliques lors de l’addition du borane sur l’AHPCS est clairement visible sur les spectres IRTF de ces échantillons: les intensités relatives des bandes correspondantes à ces groupements à 3020 et 1630 cm^{-1} diminuent dans l’échantillon **AHPCSB0.03** et disparaissent dans les échantillons **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.3** confirmant

l'hydroboration de l'AHPCS partielle dans le premier cas et totale dans les deux derniers échantillons *via* l'utilisation de $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$. Toutefois, la bande habituellement attribuée à la vibration des liaisons B-C dans les unités BC_3 résultant de l'hydroboration et émergeant vers 1180 cm^{-1} est difficile à identifier dans les échantillons. Deux bandes de faibles intensités apparaissent dans l'échantillon **AHPCSB0.3** à 1550 et 2500 cm^{-1} . La dernière est sans doute attribuée à la vibration des liaisons B-H en excès dans le polymère. La première est plus difficile à interpréter. Dans ce contexte, nous avons fait appel à la RMN solide pour préciser l'environnement chimique autour des éléments Si, B et C.

1.2.2) Caractérisation des polyborocarbosilanes par RMN solide

L'AHPCS est un polymère soluble qui permet d'accéder à la RMN en solution. C'est ce qui a été entrepris dans le chapitre III de ce manuscrit. Les polymères **AHPCSBX** ($X = 0.03, 0.1$ et 0.3) sont également solubles puisqu'ils sont synthétisés en solution; en particulier dans le toluène. Toutefois après l'élimination du solvant qui permet d'obtenir les polymères, il s'avère très difficile de les re-solubiliser pour mettre en œuvre la RMN en solution contrairement à l'AHPCS. Dans ce contexte, la RMN solide des polymères **AHPCSB0.03**, **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.3** a été mise en œuvre pour déterminer l'environnement chimique autour des différents noyaux atomiques des polyborocarbosilanes. Il faut préciser que le composé **AHPCSB0.03** n'est pas stable et se solidifie en boîte à gants à température ambiante. Il a donc été analysé en RMN solide. La Figure IV.4 présente les spectres ^{11}B des trois polymères.

Les trois spectres sont constitués d'un signal majoritaire autour de 10 ppm qui correspond à un bore tri-coordiné $\text{B}[3]^{[15]}$, les bores tétracoordinés $\text{B}[4]$ étant caractérisés par des déplacements chimiques négatifs. Toutefois, ce signal n'est pas celui des environnements BC_3 attendus, ceux-ci présentant des déplacements chimique autour de $80\text{ ppm}^{[15]}$. On peut donc envisager que toutes les liaisons B-H du $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ ne puissent pas réagir avec un groupement allyle ce qui conduirait à des environnements de type C_2BH et CBH_2 . Très peu de littérature étant disponible sur les déplacements chimiques de ce type de signal, il est difficile de les attribuer. Toutefois il semblerait que ces signaux soient plutôt attendus entre 70 et 80 $\text{ppm}^{[16,17]}$. On peut aussi envisager une oxydation des liaisons B-H, les signaux des groupements BO_3 et BO_2C étant observés vers 15 et 25 ppm respectivement^[18] mais ceci serait étonnant compte tenu des conditions de synthèse. De plus, comme on le verra plus loin, il semble que le taux de liaisons B-C augmente avec la pyrolyse ce qui ne serait pas possible si le système était oxydé, les liaisons B-O étant a priori plus stables que les liaisons B-C.

Chapitre IV : *Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux*

Aucune trace de formation de liaisons Si-O n'est par ailleurs observée par RMN ^{29}Si . Une dernière hypothèse serait la formation de liaisons Si-B mais rien ne permet pour l'instant de l'étayer.

Si on considère maintenant plus en détail les changements observés sur l'allure des spectres avec la variation de taux de $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, il apparaît que l'augmentation du taux de bore a tendance à former du bore tétra-coordiné^[19-21] à des déplacements chimiques négatifs.

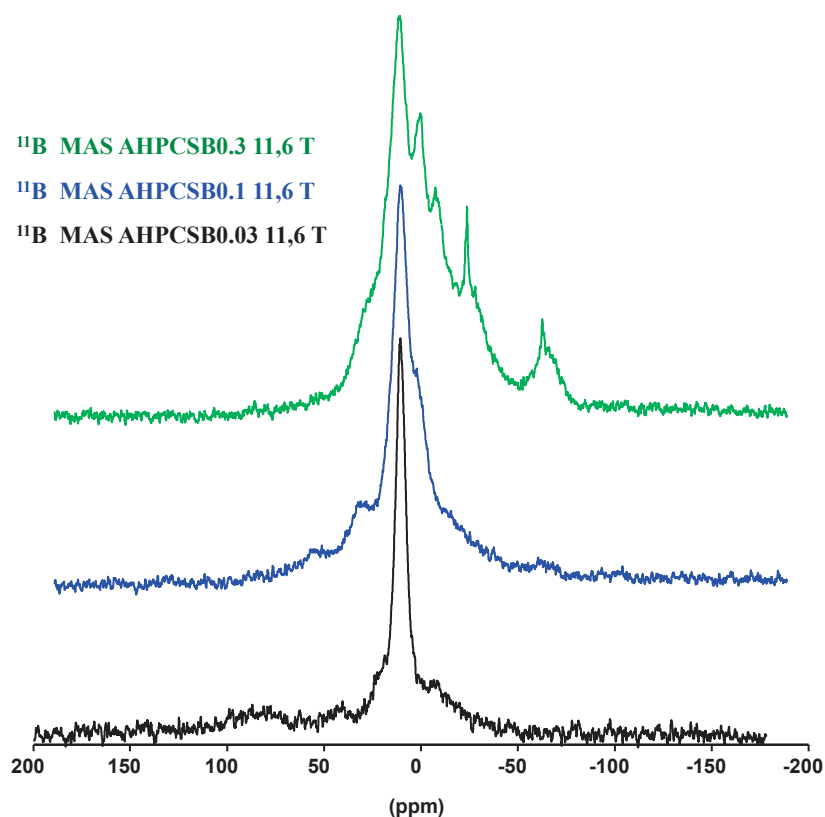


Figure IV.4: Spectres RMN ^{11}B MAS des polymères AHPCSB0.03, AHPCSB0.1 et AHPCSB0.3 enregistrés à 11.6 T avec une vitesse de rotation de 12 kHz

Mais ces environnements ne sont pas stables. En effet, le spectre RMN ^{11}B de du polymère **AHPCSB0.3** a été réenregistré quelques jours après la première acquisition (Figure IV.4) sur un spectromètre à un champ plus élevé (Figure IV.5) et les signaux aux déplacements chimiques négatifs ont quasiment disparus tandis qu'on observe maintenant vers 75 ppm un signal caractéristique d'environnements BC_3 .

Chapitre IV : Modification chimique de l’AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

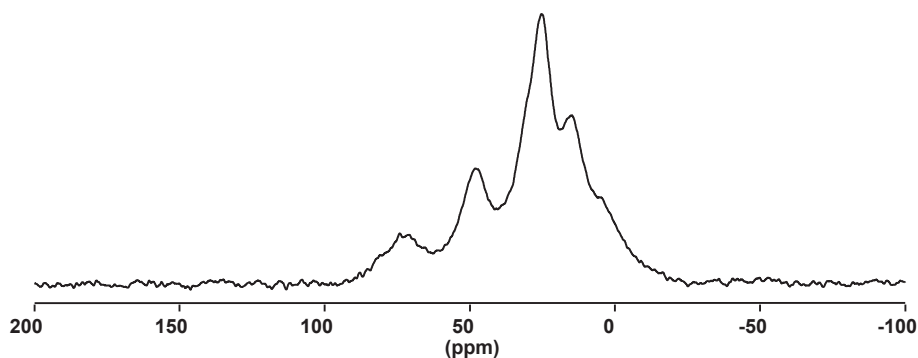


Figure IV.5: Spectre RMN ^{11}B MAS du polymère AHPCSB0.3 enregistré à 16.4 T avec une vitesse de rotation de 20 kHz

Afin de compléter cette étude, une étude par RMN solide autour du ^{13}C a été conduite (Figure IV.6).

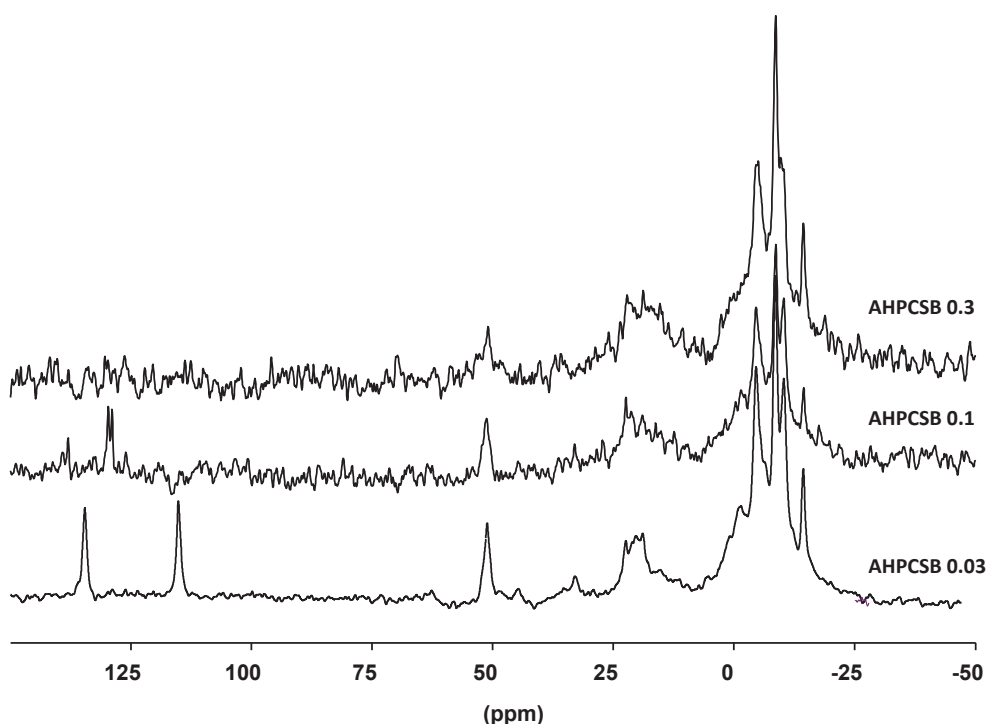


Figure IV.6: Spectres ^{13}C MAS des polymères AHPCSB0.03, AHPCSB0.1 et AHPCSB0.3 enregistrés à 7 T avec une vitesse de rotation de 10 kHz

La RMN ^{13}C confirme les données de spectroscopie IRTF. Les signaux à 118 et 135 ppm présents dans le spectre de l'échantillon **AHPCSB0.03** rendent compte de la présence des carbones allyliques $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ et $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ respectivement (Figure IV.6) présents dans l'AHPCS (voir chapitre III). Ces groupements interviennent donc lors de l'addition du borane sur l'AHPCS mais partiellement comme attendu. Ces signaux ne sont

plus identifiés dans les échantillons **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.3** suggérant une réaction totale de ceux-ci lorsque le taux de bore augmente. En parallèle, nous voyons émerger les signaux correspondant aux carbones dans des environnements de type $\text{-Si-CH}_2\text{-CBH-CH}_3$ (19 ppm), $\text{-Si-CH}_2\text{-CHB-CH}_3$ (26ppm) et $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHB}$ (entre 18 et 32 ppm)^[8,15,22] et des groupements Si-CH_3 et $\text{Si-CH}_2\text{-}$ (3 à -10ppm)^[23]. Ces signaux confirment que l’addition du borane sur l’AHPCS se fait par hydroboration, partielle pour le polymère **AHPCSB0.03** et totale pour les polymères **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.3** et que celle-ci est non-régiosélective^[24]. On peut noter la présence d’un signal à 50 ppm qui pourrait correspondre aux groupements -OCH_3 présents en bouts de chaîne de l’AHPCS.

Afin de compléter ces caractérisations, une analyse en RMN solide ^{29}Si a été réalisée sur les polymères **AHPCSB0.03**, **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.3** (Figure IV.7).

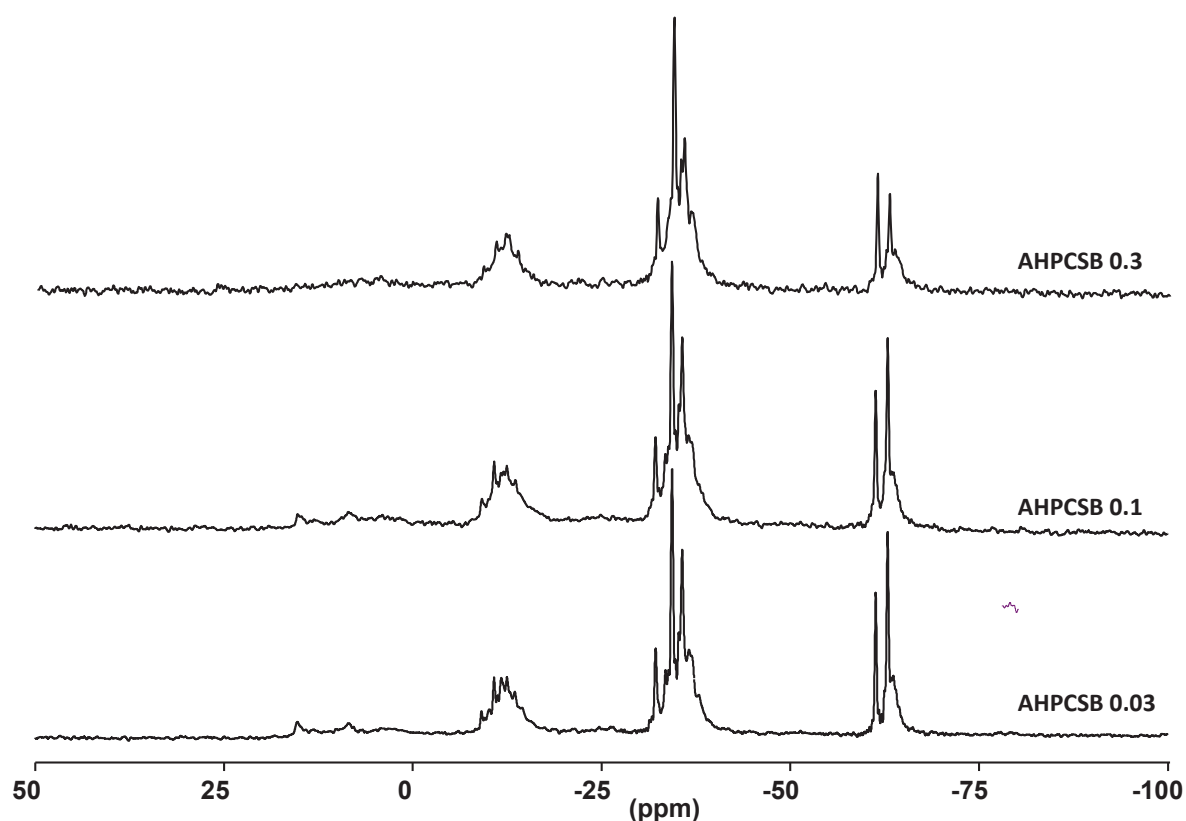


Figure IV.7: Spectres RMN ^{29}Si MAS des polymères AHPCSB0.03, AHPCSB0.1 et AHPCSB0.33 enregistrés à 7 T avec une vitesse de rotation de 10 kHz

Les analyses par RMN solide autour de l’élément Si confirment les données obtenues en RMN en solution à partir de l’AHPCS (voir chapitre III) et montrent que l’environnement autour du silicium n’est que très peu modifié après l’ajout du borane. Les signaux correspondant aux groupements SiH_2C_2 apparaissent à un déplacement chimique autour de -

37 ppm. Sur les deux spectres, les signaux correspondant à des groupements SiH_3C sont présents pour un déplacement chimique autour de $-65 \text{ ppm}^{[25]}$. Le troisième signal se trouve à un déplacement chimique de -17 ppm et correspond à une unité de type SiC_4 ou SiC_3H [19,24,25].

Ces caractérisations menées par spectroscopie infrarouge et RMN solide montrent que le réseau de base de l’AHPCS n’est pas modifié par l’addition du borane. Ce dernier implique des réactions d’hydroboration et l’apparition d’environnements tri-coordonnés autour de l’élément bore qui augmente sensiblement le degré de réticulation de l’AHPCS. L’augmentation du taux de bore dans les polyborocarbosilanes tend à former des environnements tétra-coordonnés autour du bore. Afin d’obtenir une structure et des mécanismes réactionnels plus détaillés, des analyses chimiques sont en cours de réalisation.

Après avoir consacré ce paragraphe à la synthèse des polyborocarbosilanes, la seconde partie de ce chapitre va s’intéresser au comportement de ces polymères à la pyrolyse et leur conversion en céramique.

II) Pyrolyse des polyborocarbosilanes et conversion en céramique

L’étude de la conversion des polyborocarbosilanes en céramique a consisté tout d’abord à réaliser des analyses thermogravimétriques sur chacun des échantillons. Une comparaison a également été faite entre ces polyborocarbosilanes et les formulations obtenues en dispersant des particules de bore dans l’AHPCS (chapitre III). Ensuite, une étude structurale des intermédiaires réactionnels issus de l’échantillon **AHPCSB0.1** a été menée par spectroscopie IRTF et RMN solide jusqu’à 1000°C sous argon.

II.1) Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les courbes ATG des trois polymères **AHPCSB0.03**, **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.3** rendant compte de leur décomposition jusqu’à 1000°C sous argon sont présentées sur la Figure IV.8.

A titre de comparaison, la courbe ATG de l’AHPCS est également représentée. Le comportement thermique de l’AHPCS a été discuté dans le chapitre III. Il possède un rendement céramique d’environ 72%. L’incorporation du bore à l’échelle moléculaire dans l’AHPCS est immédiatement visible sur le taux de conversion en céramique. En effet le rendement céramique de l’échantillon **AHPCSB0.03** est de 84,5 % alors même que l’hydroboration n’est que partielle.

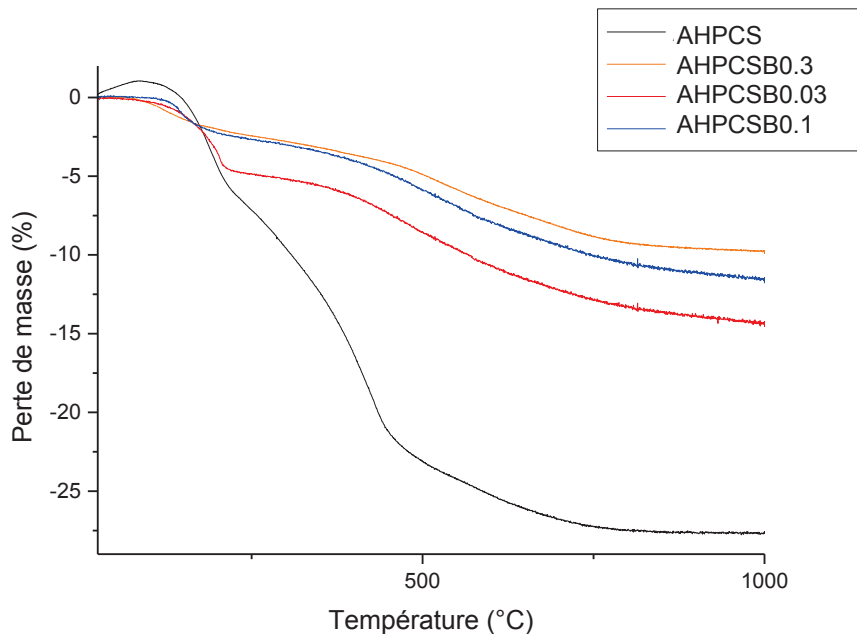


Figure IV.8: Analyses ATG des échantillons AHPCSB0.03, AHPCSB0.1 et AHPCSB0.3 à 1000°C sous argon

Ce rendement céramique est de 88 et 90,5% pour les échantillons **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.3**, respectivement. Alors que le nombre d'étape semble identique, la différence la plus notable entre les échantillons **AHPCSBX** ($X = 0.03 \rightarrow 0.3$) et l'AHPCS se situe dans le domaine de température 200-450°C; domaine de température dans lequel des oligomères sont souvent éliminés. Indéniablement, cette réduction de la perte de masse pour les échantillons **AHPCSBX** ($X = 0.03 \rightarrow 0.3$) au cours de leur décomposition thermique est d'abord attribuée à la réticulation des chaînes polymérique de l'AHPCS par l'élément bore. Il est probable que cette réticulation du réseau polymérique empêche la dépolymérisation de l'AHPCS et donc la volatilisation d'espèces oligomériques qui est constatée avec l'AHPCS, en particulier entre 100 et 450°C. Une comparaison du comportement thermique de l'**AHPCSB0.1** a été réalisée avec la formulation **BPs@AHPCS0.25** étudiée dans le chapitre III (Figure IV.9). Cette formulation a été choisie car elle contient la quantité maximale de bore qu'il a été possible d'ajouter tout en maintenant une bonne capacité de mise en forme par moulage. L'**AHPCSB0.1** se décompose avec une perte de masse inférieure de 1,5% par rapport à la formulation **BPs@AHPCS0.25**. Ce dernier est néanmoins plus stable à basse température et la conversion en céramique semble moins complexe (nombre d'étape liée à la perte de masse inférieur). Afin d'étudier les mécanismes liés à la pyrolyse jusqu'à 1000°C, des intermédiaires réactionnels ont été isolés entre 200 et 1000°C à partir du polymère **AHPCSB0.1** et caractérisés par spectroscopie IRTF et RMN.

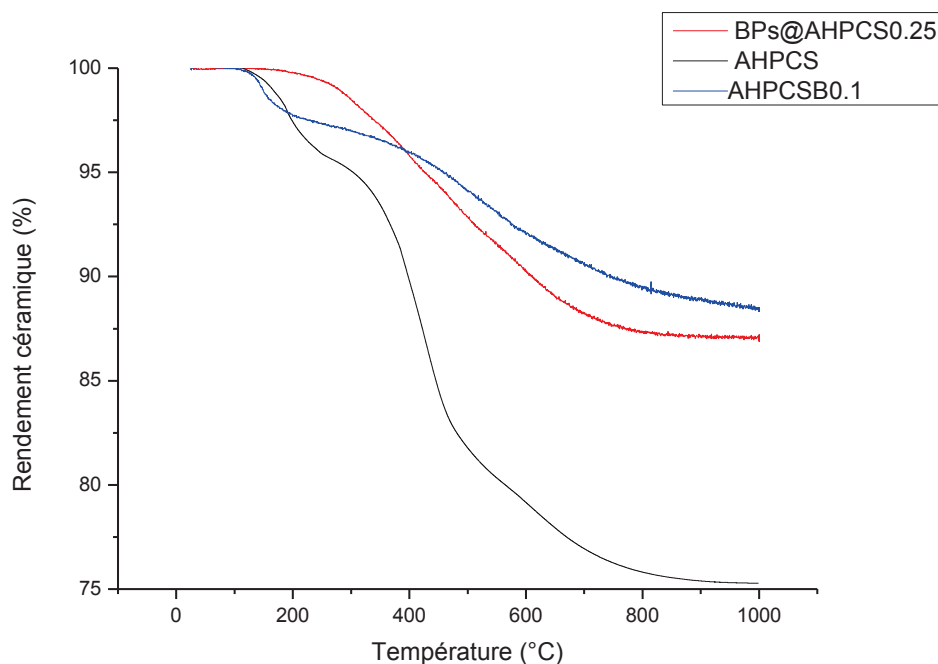


Figure IV.9: Courbes ATG de l’AHPCS, BPs@AHPCS0.25 et AHPCSB0.1

II.2) Caractérisation des intermédiaires de pyrolyse par spectroscopie IRTF et RMN

II.2.1) Caractérisation des intermédiaires réactionnels par spectroscopie IRTF

Le polymère **AHPCSB0.1** a été caractérisé à des températures allant de 25 à 1000°C en passant par des intermédiaires de réaction à 200, 450 et 700°C (Figure IV.10). Les échantillons sont référencés **AHPCSB0.1_Y** avec $Y = 2, 4.5, 7$ et 10 pour respectivement 200, 450, 700 et 1000°C.

La conversion de l’échantillon **AHPCSB0.1** est nécessairement différente de celle déjà étudiée de l’AHPCS. En effet, dans ce dernier, la réticulation s’accompagne de la disparition des groupes allyles ($-H_2C-CH=CH_2$, 1630 cm^{-1}) associée à la diminution de l’intensité de la bande attribuée aux liaisons Si-H et à l’élargissement de la bande à $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, indiquant la formation de groupements CH_2 saturés. Ces données suggèrent que l’hydrosilylation ($Si-CH_2-CH=CH_2 + Si-H \rightarrow Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si$) est la réaction qui initie la réticulation dans l’AHPCS. L’absence de groupements allyles dans le polymère **AHPCSB0.1** (ils ont été hydroboratés par le borane lors de la synthèse du polymère) empêche toute réaction d’hydrosilylation.

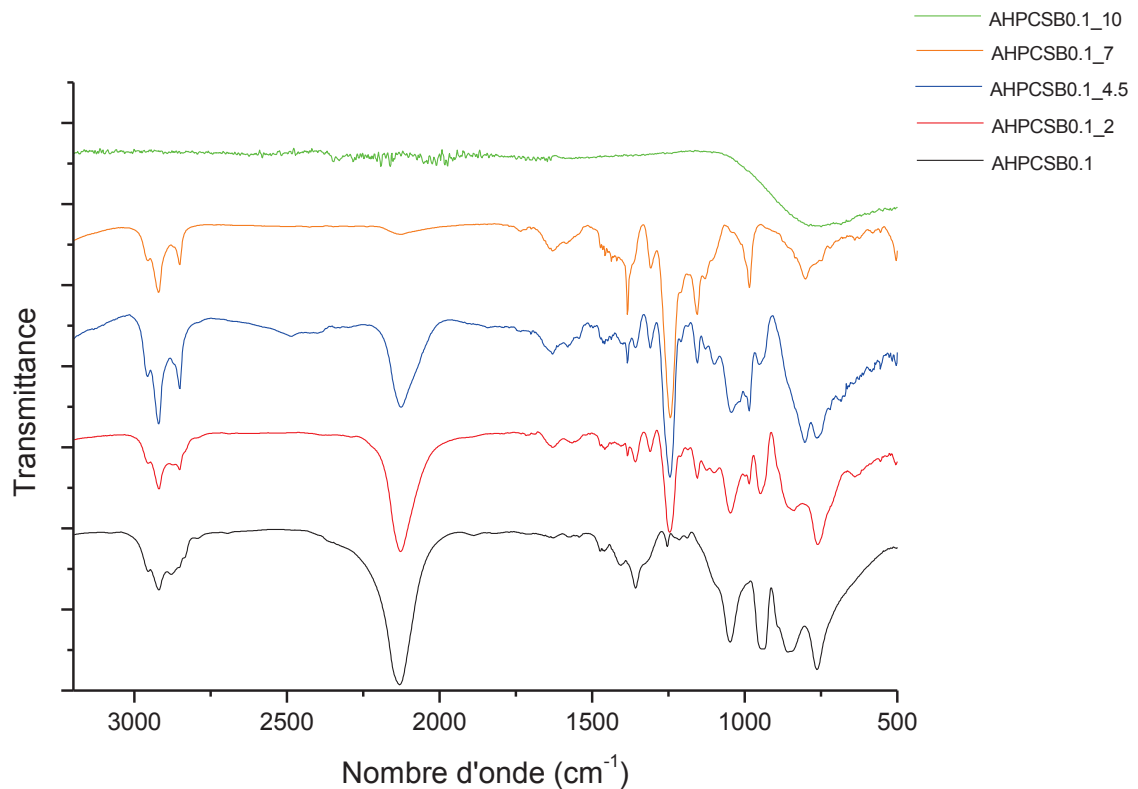


Figure IV.10: Etude IRTF en température de la conversion du polymère AHPCS B0.1 en céramique

Le changement majeur observé lors de la décomposition thermique du polymère **AHPCS B0.1** est l'apparition des bandes attribuées aux groupements Si-CH₃ autour de 1250 cm⁻¹ et aux liaisons B-C dans les unités BC₃ vers 1180 cm⁻¹ ainsi qu'une série de bandes qui augmentent en intensité de **AHPCS B0.1_2** à **AHPCS B0.1_7** dans le domaine 1400-1640 cm⁻¹. Les bandes à 1351,4 et 1552 cm⁻¹ pourraient être assignées au carbone amorphe d'hybridation sp²[26]. La présence des bandes à 1450 et 1662 cm⁻¹ indique la présence de l'élément bore dans la phase carbone à travers la vibration d'élongation des unités BCB et CBC^[27]. Une bande fine apparaît également dans ces échantillons vers 1375 cm⁻¹ qui pourrait être attribuée à la déformation des groupements C-H dans les unités Si-CH₂. L'apparition de ces bandes se fait en parallèle de la diminution de l'intensité des bandes à 2125 et 935 cm⁻¹ attribuées respectivement aux vibrations et déformations des liaisons Si-H et à 747 cm⁻¹ (vibration des liaisons Si-C)^[14,28]. Après une pyrolyse à 1000°C (**SiBC0.1_10**), les bandes attribuées à ces groupes et unités disparaissent pour produire le réseau de base du carbure de silicium avec l'apparition d'une bande large à 790 cm⁻¹[29].

Chapitre IV : Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

Les mécanismes des réactions de réticulation, minéralisation et de céramisation sont probablement radicalaires à la vue des hautes températures impliquées. Il semble que le polymère **AHPCSB0.1** soit décomposé thermiquement *via* un mécanisme multi-étapes radicalaire plutôt que par un mécanisme concerté :

- La diminution de l'intensité des bandes attribuées aux liaisons Si-H et Si-C rend compte du clivage des groupes SiH ($Si-H \rightarrow Si^{\bullet} + H^{\bullet}$) ou de leur auto-condensation ($2Si-H \rightarrow Si-Si + H_2$) et de la rupture des liaisons Si-C ($Si-CH_2-Si \rightarrow Si^{\bullet} + \bullet CH_2-Si$; $Si-CH_2-CH_2-CH_2-B \rightarrow Si^{\bullet} + \bullet CH_2-CH_2-CH_2-B$).

La formation de radicaux de type $\bullet CH_2-Si$ et H^{\bullet} implique une recombinaison ultérieure qui conduira à la formation de groupements Si-CH₃ comme observé dans les spectres IRTF des échantillons **AHPCSB0.1_2**, **AHPCSB0.1_4.5** et **AHPCSB0.1_7**.

- Les autres mécanismes potentiels qui gouvernent la conversion de ces polyborocarbosilanes en céramiques sont discutés à travers la caractérisation des intermédiaires réactionnels issus du polymère **AHPCSB0.1**.

II.2.2) Caractérisation des intermédiaires réactionnels par RMN solide

Des caractérisations par RMN solide des intermédiaires de pyrolyse issus du polymère **AHPCSB0.1** ont été menées autour des éléments bore (¹¹B), carbone (¹³C) et silicium (²⁹Si). Les spectres RMN ¹¹B des échantillons **AHPCSB0.1_2**, **AHPCSB0.1_4.5**, **AHPCSB0.1_7** et **SiBC0.1_10** sont reportés sur la Figure IV.11.

Les spectres RMN ¹¹B des échantillons **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.1_2** sont similaires et présentent en particulier une majorité de bore tri-coordonné. Le signal est cependant plus large pour l'échantillon **AHPCSB0.1_2** et nous pouvons noter une augmentation progressive d'un signal aux alentours de -70 ppm dans les spectres des échantillons traités à 450, 700 et 1000°C. Ce dernier correspond à une bande de rotation plutôt qu'à la présence d'un environnement de bore tétra-coordonné.

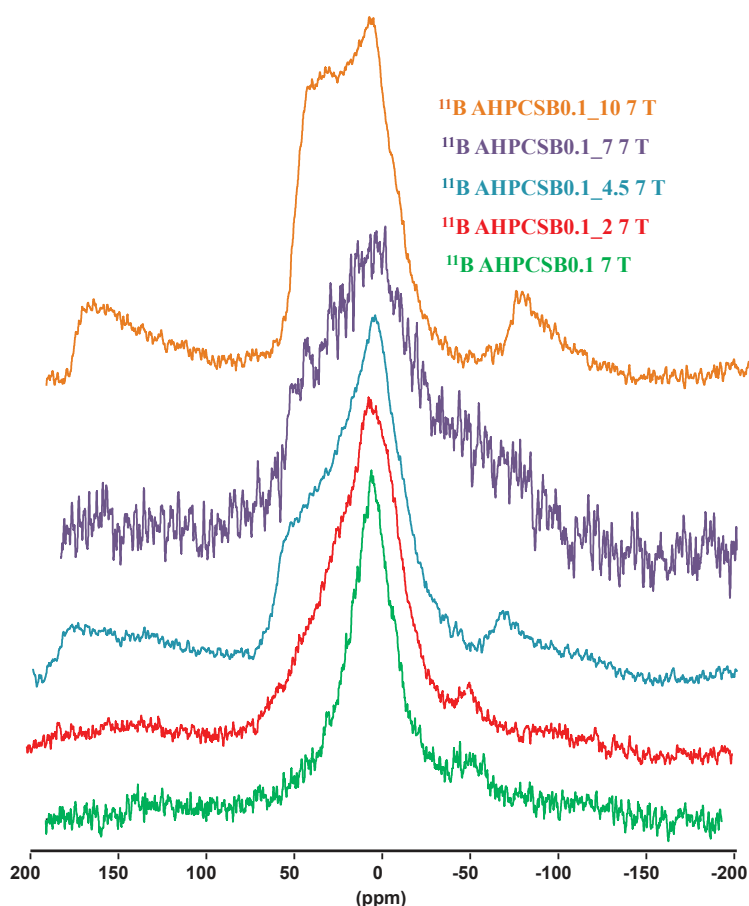


Figure IV.11: Spectres RMN ^{11}B MAS du polymère AHPCSB0.1 enregistrés à 7T à différentes températures

L'élargissement du signal majoritaire à 8 ppm se confirme vers les hauts déplacements dans les échantillons AHPCSB0.1_4.5, AHPCSB0.1_7 et SiBC0.1_10. Ce signal correspond au bore tricoordiné de type BC_3 . Ces mêmes échantillons ont été caractérisés en RMN solide ^{13}C (Figure IV.12).

Comme mentionné précédemment, trois signaux correspondant à des enchainements de type $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{B}$ (30 ppm), $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{B})-\text{CH}_3$ et $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{B})-\text{CH}_3$ (entre 18 et 32 ppm) et un signal correspondant au groupement $\text{Si}-\text{CH}_3$ et $\text{Si}-\text{CH}_2-$ (entre 3 et -10 ppm)^[15] apparaissent dans le polymère AHPCSB0.1. Dans les échantillons AHPCSB0.1_2 et AHPCSB0.1_4.5, les signaux (attribués aux groupements $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{B})-\text{CH}_3$ (19 ppm)^[15] disparaissent progressivement. Un seul signal apparaît dans les échantillons AHPCSB0.1_4.5 et SiBC0.1_10. Ils peuvent correspondre aux carbones dans les unités $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHB}$, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CHB}-\text{CH}_3$ et $\text{Si}-\text{CH}_2$.^[8]

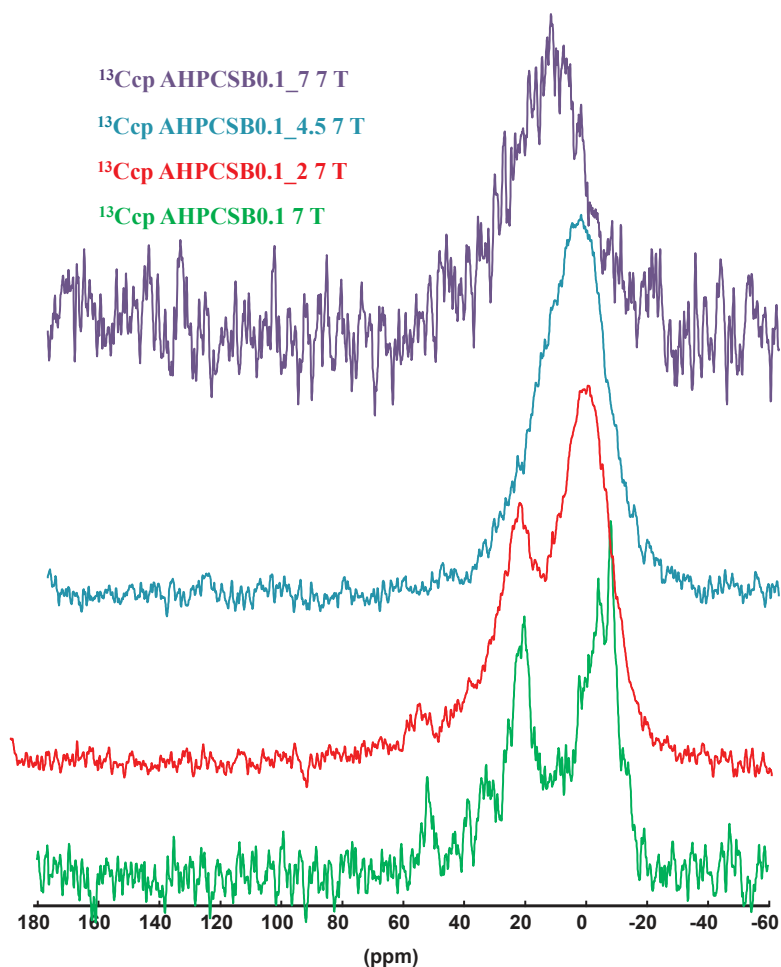


Figure IV.12: Spectres RMN solide ^{13}C CP MAS du polymère AHPCSB0.1 à différentes températures

Les analyses effectuées par RMN solide ^{11}B et ^{13}C ont été complétées par des caractérisations par RMN solide ^{29}Si (Figure IV.13).

Le polymère **AHPCSB0.1** présente, à température ambiante (Figure IV.13 spectre vert), trois types d’environnement autour du silicium : Les environnements SiC_4 (-12 ppm), SiH_2C_2 (-35 ppm) et SiH_3C (-65 ppm). L’augmentation de la température à 200°C (**AHPCSB0.1_2**) provoque la disparition des signaux relatifs aux unités SiH_3C alors que celui attribué aux unités de type SiC_4 (-17 ppm) augmente. Cette modification peut être le signe de la réticulation du polymère. Après une pyrolyse à 450°C (**AHPCSB0.1_4.5**), le signal relatif aux unités SiH_2C_2 disparaît et l’échantillon **AHPCSB0.1_4.5** est pratiquement constitué du réseau SiC . Pour des températures supérieures, 700°C (**AHPCSB0.1_7**) et 1000°C (**AHPCSB0.1_10**), seul un signal correspondant à un atome Si lié à 4 atomes de carbone est présent. Cette modification chimique est le signe d’une céramisation complète à 1000°C^[19,21,30,31].

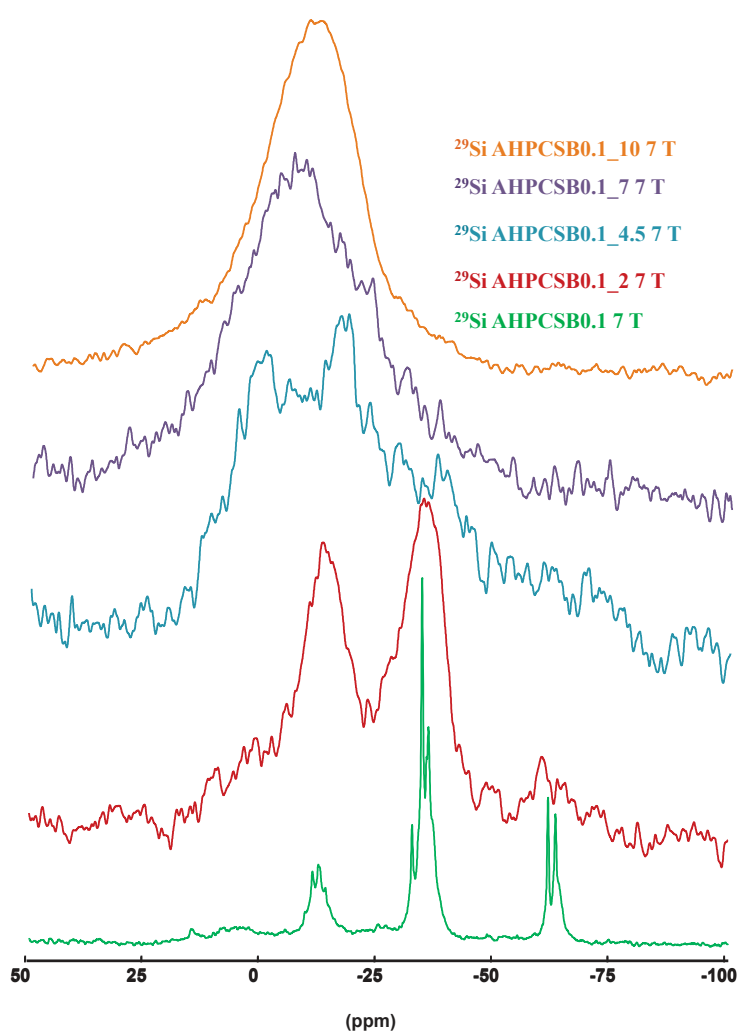


Figure IV.13: Spectres RMN solide ^{29}Si du polymère AHPCSB0.1 à différentes températures

Ces diverses analyses chimiques (IRTF et RMN solide) ont permis de suivre la conversion du polymère **AHPCSB0.1** en sa céramique. La disparition de liaisons et sites réactifs Si-H au profit de SiC_n (IRTF) s’accompagne de l’apparition de bore tetracoordiné ainsi que des groupements de type BC_3 . Cette disparition de sites actifs Si-H au profit de Si-C est confirmée par RMN solide du silicium mettant en évidence la présence unique d’unités SiC_4 en fin de céramisation à 1000°C .

III) Caractérisation des céramiques

A l’issue de la pyrolyse réalisée sous argon jusqu’à 1000°C, les céramiques préparées à partir des polymères **AHPCSB0.03**, **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.3** sont dénommées **SiBC0.03_10**, **SiBC0.1_10** et **SiBC0.3_10**, respectivement. Des dosages du silicium et du bore ont été réalisés sur ces céramiques par ICP (Tableau IV.1).

Céramiques	% massique Si	% massique Bore	% massique Carbone*
SiBC0.03_10	55.06	0.43	44.51
SiBC0.1_10	53.59	0.99	45.42
SiBC0.3_10	54.51	1.34	44.15
Céramiques	% atomique Si	% atomique Bore	% atomique Carbone*
SiBC0.03_10	34.33	0.68	64.79
SiBC0.1_10	33.4	1.61	64.89
SiBC0.3_10	33.81	2.1	64.06

Tableau IV.1: Compositions des céramiques SiBC0.03_10, SiBC0.1_10 et SiBC0.3_10

**Valeurs estimées basées, ne tenant pas compte de la présence d’oxygène, sur les différences par rapport au pourcentage massique total*

Comme attendu et alors que la proportion en silicium est similaire d’une céramique à l’autre, la proportion en bore augmente avec la quantité de borane additionné sur l’AHPCS lors de la synthèse des polymères **AHPCSB0.03** ($\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.01}\text{H}_{4.2}\text{C}_{1.2}$), **AHPCSB0.1** ($\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.03}\text{H}_{4.3}\text{C}_{1.2}$) et **AHPCSB0.3** ($\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.1}\text{H}_{4.4}\text{C}_{1.2}$). Toutefois, les rapports atomiques Si:B calculés pour les céramiques (**SiBC0.03_10** (Si:B = 50.5), **SiBC0.1_10** (Si:B = 20.75), **SiBC0.3_10** (Si:B = 16.1)) sont différents de ceux, théoriques, des polymères mais cette différence se réduit de la céramique **SiBC0.03_10** à la céramique **SiBC0.3_10**. Les compositions obtenues sont donc $\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.02}\text{C}_{1.8}$, $\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.04}\text{C}_{1.94}$ et $\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.06}\text{C}_{1.89}$ respectivement pour les matériaux **SiBC0.03_10**, **SiBC0.1_10** et **SiBC0.0_10**. Ces valeurs ne tiennent pas compte de la présence d’oxygène au sein de la céramique.

III.1) Evolution structurale par diffraction des rayons X

L’évolution structurale des céramiques **SiBCX_Y** ($X = 0.03 \rightarrow 0.3$) en fonction de la température (Y) de traitement thermique mesurée sous argon a tout d’abord été suivie par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de ces échantillons sont systématiquement comparés par rapport à l’évolution cristalline du SiC produit à partir de l’AHPCS. La Figure IV.14(a) reporte les diffractogrammes des échantillons **SiBCX_10** ($X = 0 \rightarrow 0.3$); la Figure IV.14(b) reporte les diffractogrammes des échantillons **SiBCX_12** ($X = 0 \rightarrow 0.3$); la Figure IV.15(a) reporte les diffractogrammes des échantillons **SiBCX_14** ($X = 0 \rightarrow 0.3$) et ; la

Figure IV.15(b) reporte les diffractogrammes des échantillons **SiBCX₁₆** ($X = 0 \rightarrow 0.3$). Les diffractogrammes sont systématiquement comparés à ceux du SiC enregistrés aux mêmes températures (**SiC_Y**).

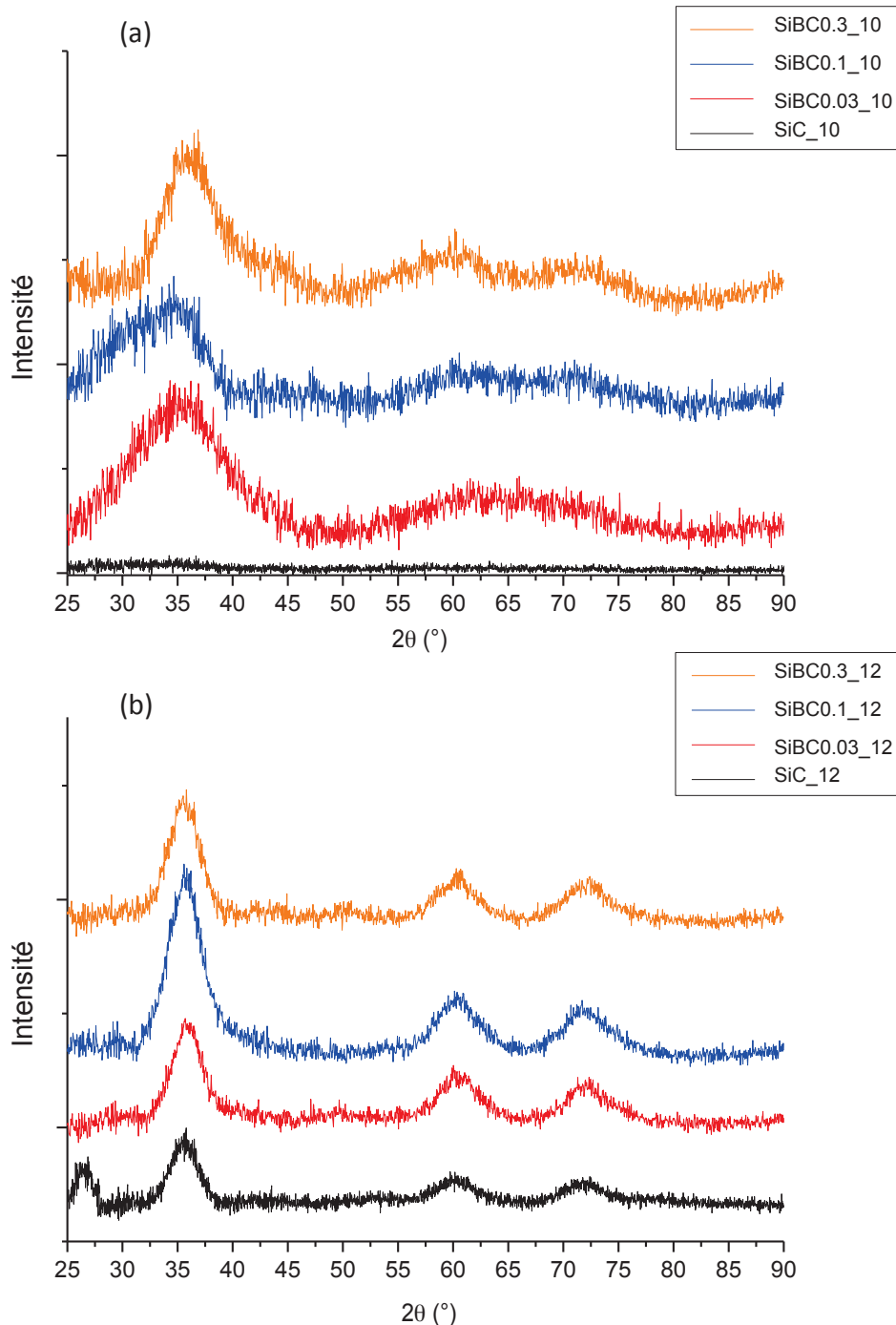


Figure IV.14: Diffractogrammes DRX du SiC_Y et des céramiques SiBC0.03_Y, SiBC0.1_Y et SiBC0.3_Y avec Y=10 (a) et 12 (b)

Les diffractogrammes des échantillons **SiBC0.03₁₀**, **SiBC0.1₁₀** et **SiBC0.3₁₀** sont composés de pics diffus caractéristiques de la phase β -SiC à 35,6, 59,9 et 71,7°. Ces derniers correspondent aux plans (111), (220) et (311) du β -SiC. A titre de comparaison, le SiC est

Chapitre IV : Modification chimique de l’AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

globalement amorphe ce qui tend à démontrer que le bore accélère la cristallisation de la phase β -SiC. Cette tendance est confirmée pour les échantillons traités à 1200°C (**SiBCX_12** ($X = 0 \rightarrow 0.3$), 1400°C **SiBCX_14** ($X = 0 \rightarrow 0.3$) et 1600°C (**SiBCX_16** ($X = 0 \rightarrow 0.3$)) : les céramiques **SiBCX_Y** ($X = 0 \rightarrow 0.3$; $Y = 12, 14$ et 16) sont systématiquement plus cristallisée que le SiC aux mêmes températures.

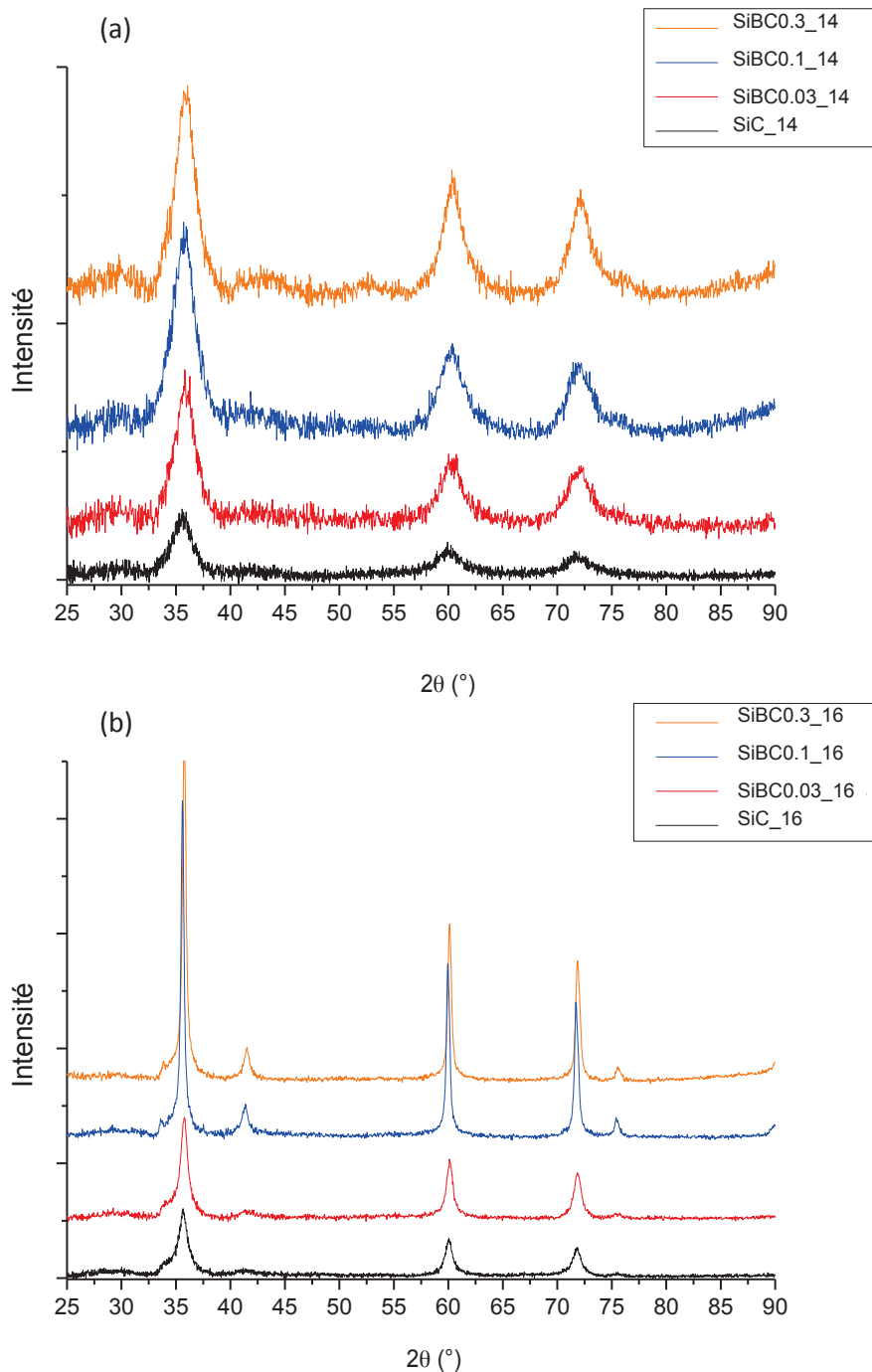


Figure IV.15: Diffractogrammes DRX du SiC_Y et des céramiques SiBC0.03_Y, SiBC0.1_Y et SiBC0.3_Y pur Y= 14 (a) et 16 (b)

Chapitre IV : Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

Dans les diffractogrammes des échantillons **SiBC0.03_16**, **SiBC0.1_16** et **SiBC0.3_16**, les pics à $35,6^\circ$ (102), $41,4^\circ$ (200), $59,9^\circ$ (220), $71,7^\circ$ (311) et $75,4^\circ$ (222) sont particulièrement fins rendant compte d'une cristallisation avancée de la phase β -SiC. Pour les échantillons **SiBC0.1_16** et **SiBC0.3_16**, un pic à $33,6^\circ$ commence à apparaître identifiant la phase α -SiC (102).

Afin de quantifier les données DRX, la taille des cristallites β -SiC ont été calculées à partir du pic de diffraction (220) pour chaque échantillon à 1400 et 1600°C dont l'évolution est reportée sur la Figure IV.16.

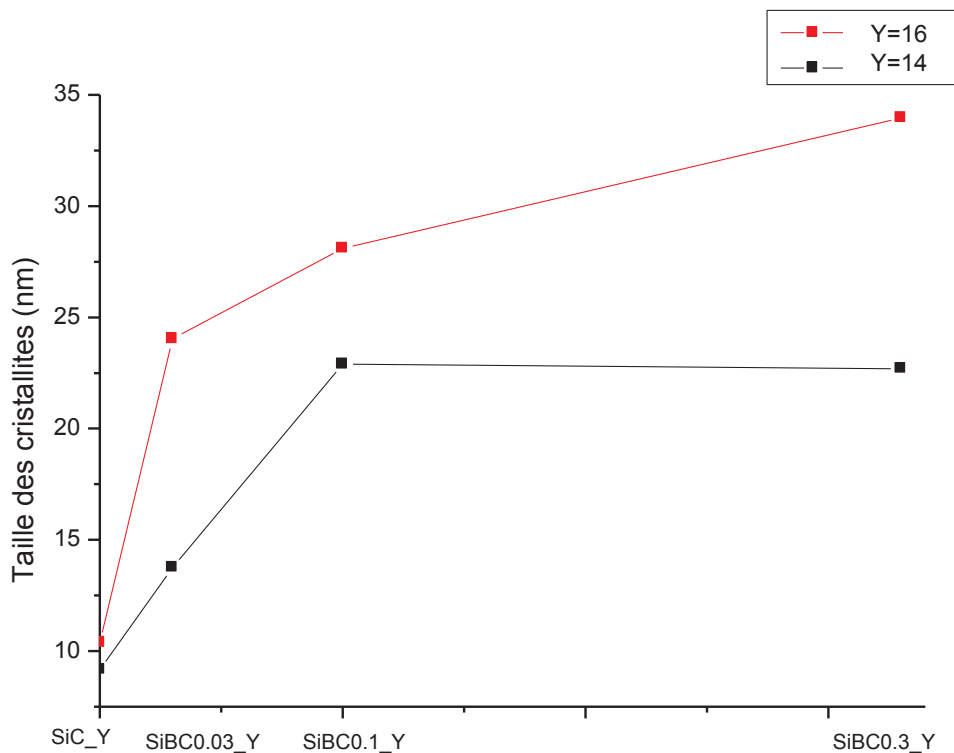


Figure IV.16: Tailles des cristallites calculées par la formule de Scherrer pour Y= 14 et 16 (1400 et 1600°C)

Les tailles des cristallites ont été calculées pour le SiC ainsi que pour les matériaux **SiBCX** ($X = 0.03 \rightarrow 0.3$). Logiquement, la taille des cristallites augmente avec la température relatant ainsi une cristallisation plus avancée. En revanche, la teneur en bore introduite semble avoir un impact non négligeable sur le comportement du carbure de silicium en température. Lorsque cette dernière augmente, la taille des cristallites suit la même tendance mais de manière non linéaire. Cela confirme la tendance observée sur les diffractogrammes DRX. Le bore, agent de frittage du carbure de silicium, en abaisse également la température de cristallisation. Cependant un palier est observable pour une température de 1600°C (Y=16) et

pour des compositions supérieures à l'hydroboration totale (SiBCX ($X = 0.1 \rightarrow 0.3$)). Il ne serait donc pas nécessaire d'introduire des taux de bore élevés afin d'en accélérer la cristallisation et favoriser le frittage. La taille des cristallites à $Y=14$ et 16 pour le SiC est quasiment identique (9,2 et 10,4 nm). En revanche cette différence est beaucoup plus marquée pour les matériaux contenant du bore, 22,3 et 28,1 nm pour les échantillons **SiBC0.1Y_14** et **SiBC0.1Y_16**.

III.2) Evolution structurale par spectroscopie Raman

L'évolution structurale des céramiques **SiBCX** ($X = 0.03 \rightarrow 0.3$) en fonction de la température de traitement thermique mesurée sous argon a ensuite été suivie par spectroscopie Raman. La Figure IV.17 (a) reporte les spectres des échantillons **SiBCX_10** ($X = 0.03 \rightarrow 0.3$); la Figure IV.17 (b) reporte les spectres des échantillons **SiBCX_12** ($X = 0.03 \rightarrow 0.3$); la Figure IV.17(c) reporte les spectres des échantillons **SiBCX_14** ($X = 0.03 \rightarrow 0.3$) et ; la Figure IV.17 (d) reporte les spectres des échantillons **SiBCX_16** ($X = 0.03 \rightarrow 0.3$).

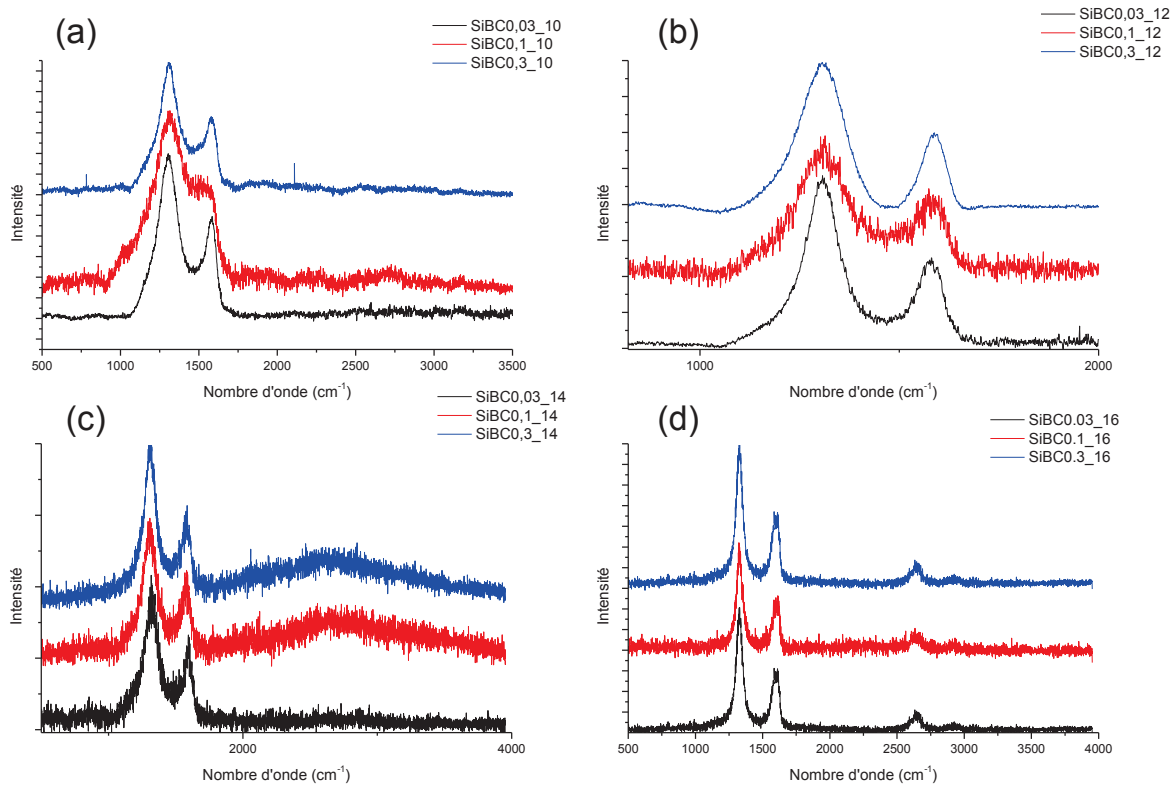


Figure IV.17: Spectres Raman pour des céramiques issues de polymères hydroboratés à différentes températures

Tous les spectres enregistrés présentent deux bandes d'absorption D et G à 1350 et 1580 cm^{-1} caractéristiques de la présence de carbone amorphe ou graphitique (selon la température) au sein de la céramique. Une troisième bande G' à 2700 cm^{-1} correspondant à une harmonique de

Chapitre IV : Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

la bande D apparaît dans les échantillons **SiBC0.03_16**, **SiBC0.1_16** et **SiBC0.3_16** comme étant le signe d'une structure exempte de défauts. Enfin un signal présent à 2950 cm^{-1} à 1600°C est le signe d'un mode de combinaison G + D induite par désordre. Ainsi et comme la céramique SiC obtenue à partir de l'AHPCS, les céramiques **SiBCX_Y** ($X = 0.03 \rightarrow 0.3$; $Y = 10, 12, 14$ et 16) sont constituées d'une phase SiC avec du carbone libre qui peut s'avérer problématique pour des applications à haute température en raison de l'oxydation possible du carbone libre si celui-ci n'est pas confiné dans une matrice SiC. C'est la principale différence par rapport aux matériaux **BPs@SiC** étudiés dans le chapitre III qui pouvaient être exempts de carbone libre en fonction de la quantité de bore introduite dans l'AHPCS.

L'introduction de taux de bore en défaut (**AHPCSB0.03**), correspondant à une hydroboration totale (**AHPCSB0.1**) ou en excès (**AHPCSB0.3**) conduit à des structures polymériques similaires mais avec des environnements autour du bore qui se différencient avec l'augmentation du taux de bore comme caractérisé par IRTF et RMN. Le degré de réticulation augmente sans aucun doute avec l'augmentation du taux de bore dans l'AHPCS. Des études IRTF et RMN sur des intermédiaires de conversion du polymère **AHPCSB0.1** ont permis de décrire des mécanismes de conversion radicalaires intervenant à haute température. Les passages de groupement BC_2H et BCH_2 à BC_3 et de SiH_3C et SiH_2C_2 à SiC_4 de température ambiante à 1000°C ont mis en évidence la conversion complète en céramique. Cette réticulation chimique entraîne une forte augmentation du rendement céramique de 77% à plus de 90%. Cela a pour conséquence d'empêcher l'élimination d'oligomère organique à haute température, la céramique produite cristallise en une phase β -SiC. Sa cristallisation s'améliore avec l'augmentation du taux de bore comme démontré par DRX. Cependant l'effet du bore semble être limité au delà de l'hydroboration totale (**SiBC0.1**). Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier l'élaboration d'objets massifs à partir des polymères préparés et suivre en particulier l'effet d'une introduction du bore à l'échelle moléculaire sur le changement dimensionnel des polymères au cours de leur pyrolyse.

IV) Mise en forme des échantillons

IV.1) Stratégies mises en place

Comme montré dans le chapitre III, la conversion de l'AHPCS en SiC conduit à un retrait volumique d'environ 60% entraînant la création de nombreux défauts et fissures. Ce phénomène s'amplifie lorsque des objets massifs de grandes dimensions sont élaborés^[32]. Le

Chapitre IV : Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

retrait volumique peut être compensé par l'introduction de charges passives et surtout actives dans le polymère suivi d'un procédé par moulage puis pyrolyse.

Le procédé de pressage à chaud exploite les propriétés thermoplastiques de polymères précéramiques solides pour réaliser des objets massifs. C'est dans ce contexte qu'ont été développées des pièces denses de SiC *via* l'utilisation d'AHPCS réticulé par Kaur et al^[33]. Malgré un procédé de densification par infiltration post pressage-pyrolyse, le retrait volumique inhérent à la conversion du polymère en céramique reste important dans cet article. Une des solutions est de réaliser les opérations de mise en forme sur des composés réticulés au préalable. Cette étape peut être réalisée thermiquement^[33] ou chimiquement^[14,28-34]. Dans ce chapitre IV, nous avons choisi d'augmenter le degré de réticulation de l'AHPCS en introduisant le bore à l'échelle moléculaire comme vu précédemment. Les polymères ainsi obtenus présentent des rendements céramiques aux alentours des 90% largement supérieurs à ceux observés pour des précurseurs de SiCN^[35-39], SiBCN^[3,5,12,40], SiC^[33,37,41-43] et SiBC (hydroboration par le 9 BBN)^[14,28]. Ces polymères sont donc les candidats potentiels pour élaborer des objets massifs avec un contrôle plus accru du retrait volumique.

Le composé **AHPCSB0.03** ne peut être utilisé dans le cadre de ce procédé car ce dernier n'est pas solide mais sous la forme d'un gel évolutif.

Les polymères **AHPCSBX** (X=0.1; 0.3) ont donc été broyés manuellement ou par broyage planétaire afin d'obtenir une granulométrie de poudre homogènes pour le pressage à chaud. Après pressage à chaud de la poudre composite, la pièce crue est pyrolysée afin d'élaborer un objet massif **SiBCX_10** (X=0.1 et 0.3).

Outre le fait d'augmenter le degré de réticulation de l'AHPCS, précurseur SiC, le bore est connu comme agent de frittage du SiC. Des études ont en effet démontré qu'une très faible quantité de bore (<1% en poids) permet de densifier le SiC^[14,34,44-46]. Le fait que le polymère **AHPCSB0.1** présente un taux de bore adéquat pourrait également optimiser la densification du matériau **SiBC0.1_10**. Il faut préciser que ces matériaux font également l'objet d'une collaboration avec l'académie des sciences de Slovaquie et le Professeur Pavol Sajgalik ainsi que le Docteur Zoltan Lences dans le cadre de l'application d'un frittage flash. Toutefois, ces travaux ne sont pas présentés dans cette thèse.

IV.2) Elaboration d’objets massifs

IV.2.1) Retrait volumique

Comme mentionné précédemment, l’AHPCS a déjà été utilisé en tant que précurseur d’objets massifs en utilisant le procédé de pressage à chaud^[33]. L’AHPCS étant liquide, un traitement thermique de réticulation à 250°C est nécessaire avant l’opération de pressage à chaud. L’étude menée par Kaur *et al* montre une variation de diamètre de quasiment 40% de l’objet SiC par rapport à la pièce crue AHPCS, c’est-à-dire avant et après une pyrolyse à 1100°C (Figure IV.18).

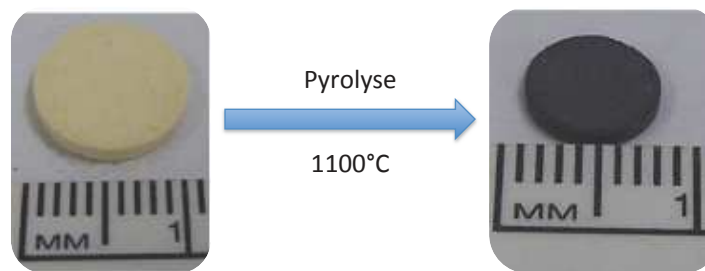


Figure IV.18: Pièce dense SiC élaborée par pressage à chaud d’un AHPCS réticulé thermiquement^[33]

Contrairement à cette étude, nous avons modifié chimiquement l’AHPCS par un procédé d’hydroboration. Dans la suite, nous verrons que cette étape est nécessaire pour réduire le retrait volumique de l’AHPCS au cours de la pyrolyse. Nous allons donc étudier le pressage à chaud des échantillons **AHPCSB0.1** et **AHPCSB0.3** dans la suite et comparé le changement dimensionnel des objets massifs.

IV.2.2) Elaboration d’objets massifs par pressage à chaud des polyborocarbosilanes

Les polyborocarbosilanes sont donc mis en forme par compactage uni-axial en température dans leur domaine de déformation plastique identifié précédemment. Ce procédé dit de « *plastic forming* » consiste à arranger les grains de polymère à température ambiante pour former un compact qui sera alors consolidé par élévation de la température de compactage. Les conditions suivantes doivent être remplies afin d’être en mesure de convertir les pièces crues consolidés en objets massifs exemptes de fissures :

- les pièces crues doivent conserver une structure poreuse ouverte pour permettre l’élimination des produits gazeux durant la pyrolyse.
- la taille maximum des pores doit être suffisamment petite pour permettre leur fermeture à la fin de la pyrolyse, c’est à dire à des températures supérieures à celles utilisées pour la décomposition.

Chapitre IV : Modification chimique de l’AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

Dans notre cas, l’obtention d’une telle structure poreuse ouverte, lors du compactage à chaud de la poudre polyborocarbosilane, est largement liée à la chimie du polymère mais aussi à la pression et à la température appliquées lors du compactage. Le choix du domaine de températures de compactage est purement empirique et se base sur les courbes ATG. En se référant aux ATG, on peut déduire de la courbe de décomposition thermique de l’AHPCSB0.1 que le polymère reste stable jusqu’à 120°C. Il peut donc être compacté jusqu’à cette température sans décomposition.

Des essais de compactage ont été réalisés sur l’AHPCSB0.1 et l’AHPCSB0.3 préalablement broyés puis tamisés pour obtenir une taille homogène de grains (63 µm) au moyen d’une presse uni-axiale et d’un moule cylindrique chauffant. Des températures allant de 80 à 140°C et des pressions de 74 MPa ont été appliquées afin de trouver les paramètres convenables conduisant à des pièces polymères de qualité et qui résistent au choc thermique induit par l’étape de pyrolyse. La charge uni-axiale est appliquée à température ambiante puis la montée en température est effectuée sous charge à une vitesse de chauffe de 10 °C/min jusqu’à température de compactage. Une fois la température sélectionnée est atteinte, celle-ci est maintenue pendant 30 min sous charge. Après le palier, la charge est relâchée lentement et le refroidissement se fait à une vitesse de 1°C/min (Tableau IV.2).

Polymère	AHPCSB0.1	AHPCSB 0.3
Température (°C)		80
		100
		120
		140

Tableau IV.2: Températures de compactage mises en œuvre pour des pièces denses et poreuses

Alors que le polymère AHPCSB0.1 a un bon comportement au compactage à chaud, la tenue des pièces crues issues du polymère AHPCSB0.3 est médiocre due à une trop grande réticulation des chaînes de polymère et à de faibles propriétés thermoplastiques. Seul le polymère AHPCSB0.1 est donc étudié. Les observations MEB ont été réalisées sur une série d’échantillons en faisant varier les conditions de compactage (température) et en appliquant une pyrolyse à 1000°C à 1°C/min en maintenant un palier de 2h à la température finale. Les clichés MEB de la surface de l’objet SiBC0.1_10 pressé à 80°C révèlent la présence de pores ou fissures superficielles (Figure IV.19). La présence de fissures indique que la température de pressage n’est pas adéquate. La consolidation n’est pas effective et ceci se ressent dans la manipulation de l’objet dont la structure a tendance à s’effondrer facilement sous sollicitation mécanique.

Chapitre IV : Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

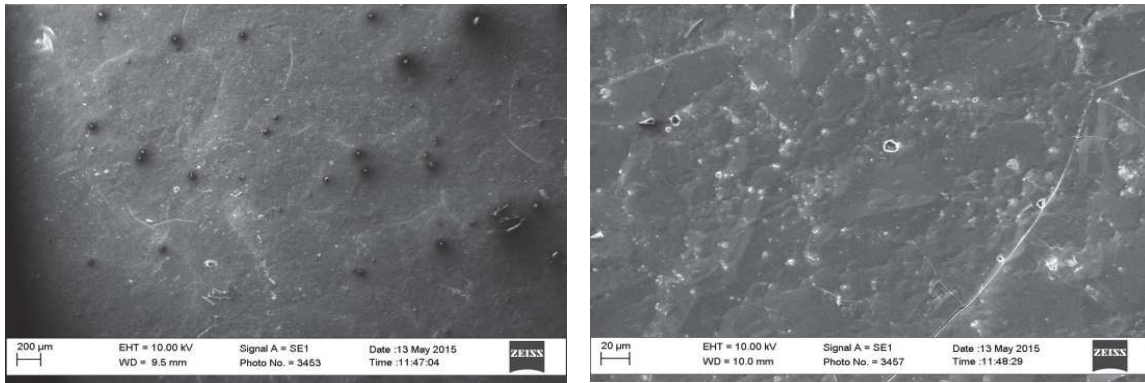


Figure IV.19: Clichés MEB d'un support SiBC0.1_10 pressé à 80°C

Les clichés MEB de la surface du support **SiBC0.1_10** pressé à 100°C montrent également la présence de nombreuses fissures rendant compte également d'une température inadaptée (Figure IV.20).

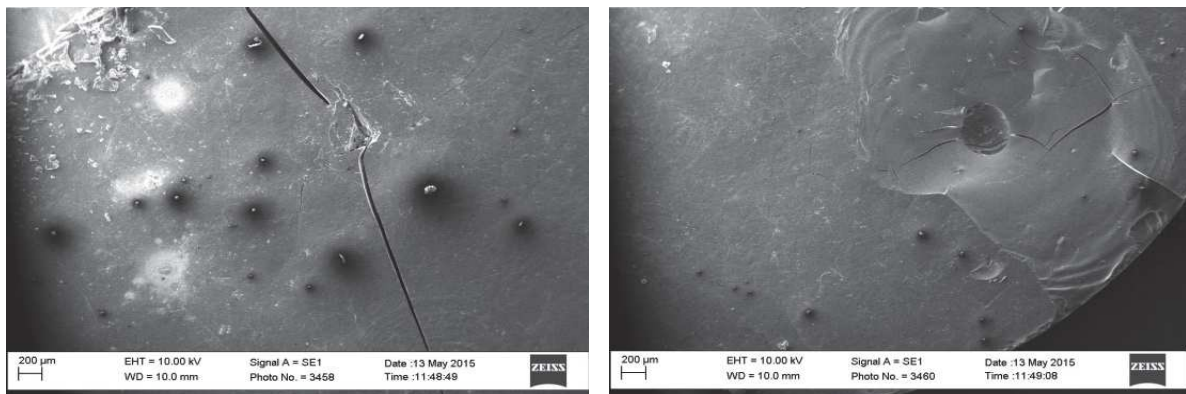


Figure IV.20: Clichés MEB d'un support SiBC0.1_10 pressé à 100°C

Le couplage température-pression semble au contraire optimal pour l'échantillon **SiBC0.1_10** pressé à 120°C. Celui-ci présente un état de surface de bien meilleure qualité (Figure IV.21) exempt de défauts et dense.

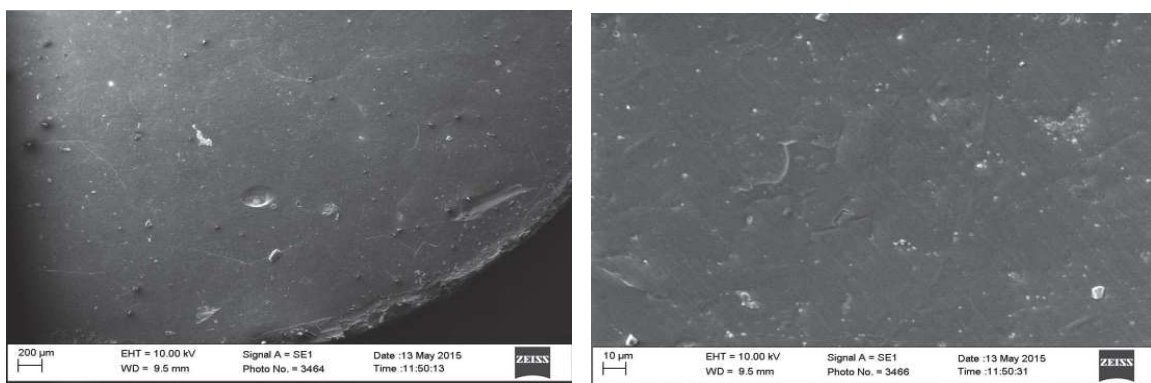


Figure IV.21: Clichés MEB d'un support SiBC0.1_10 pressé à 120°C

Lorsque le compactage du polymère est réalisé à 140°C soit au-dessus de la température limite de décomposition (voir ATG), des fissures réapparaissent et des bulles se forment

Chapitre IV : Modification chimique de l’AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

(Figure IV.22). La formation des bulles rend compte d’une reprise de la réticulation du polymère et de l’évolution de gaz.

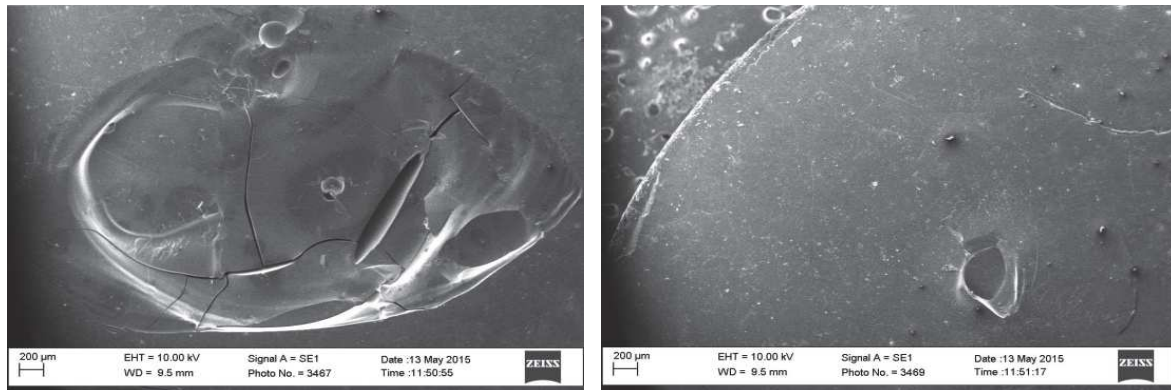


Figure IV.22: Clichés MEB d'un support SiBC0.1_10 pressé à 140°C

A travers cette étude, nous pouvons sélectionner les polymères ainsi que fixer les conditions de compactage et de pyrolyse pour générer des objets denses. Il s’avère que les polyborocarbosilanes de type AHPCSB0.1 soient les plus à même de générer des objets denses par compactage à 120°C sous une pression de 74 MPa. Le compact polymère peut alors être pyrolysé à une température de 1000°C sous argon (1°C/min) (1°C/min) pour générer un matériau amorphe. Le refroidissement se fait à la même vitesse.

La variation de diamètre (retrait linéaire) entre une pièce crue et céramisée est d’environ 15% à 1000°C (Figure IV.23) ce qui est nettement inférieur à ce qui est relevé lors de la conversion de l’AHPCS en SiC.

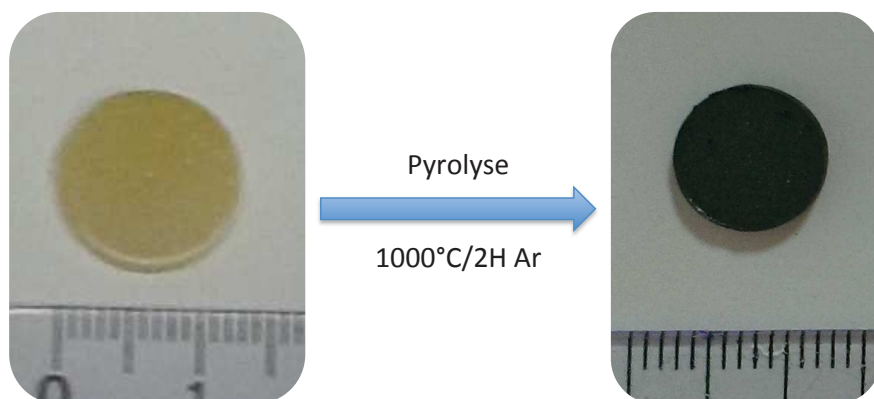


Figure IV.23: Pièce dense AHPCSB0.1 élaborée par pressage à chaud avant et après conversion en SiBC0.1_10

L’introduction de bore au sein de l’AHPCS par réaction d’hydroboration avec le diméthylesulfure de borane a donc un effet positif sur le retrait volumique et cette approche s’avère donc intéressante pour élaborer les matériaux poreux dans le chapitre V.

Conclusion

L'inconvénient majeur de la voie dite des polymères précéramiques est la perte de masse que subi le matériau lors de la conversion du polymère en céramique. Cette perte de masse associée à une densification importante entraîne un fort retrait volumique. Celui-ci engendre de fortes contraintes mécaniques et, lorsque la céramique est mise en forme, génère de larges fissures et des macrodéfauts.

Afin de diminuer ce retrait volumique, la perte de masse doit être limitée sans trop modifier la variation de la densité entre le polymère et la céramique. Pour cela, l'introduction de particules de bore dans l'AHPCS a été proposée dans le chapitre III. Ici, dans le chapitre IV, le bore a été introduit à l'échelle moléculaire. Ce chapitre a ainsi été consacré à la chimie des systèmes Si-C-B synthétisés à partir de précurseur dit à « source unique ». L'objectif premier a été la synthèse de précurseurs de SiBC par hydroboration de l'AHPCS. L'idée était alors de faire réagir ces précurseurs *via* leurs fonctions allyles avec les unités BH d'un borane en solution. Nous avons étudié par spectroscopie IR-TF et RMN solide ces polymères pour confirmer le mécanisme d'hydroboration. Ces polyborocarbosilanes présentent des rendements céramiques élevés, supérieurs à 85 % comme mesuré à 1000°C. Les intermédiaires de pyrolyse ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et RMN solide afin de mettre en évidence les mécanismes réactionnels qui gouvernent la conversion des polymères en céramique. L'évolution de leur structure à haute température sous argon a révélé la croissance du carbure de silicium SiC dès 1000°C en présence de bore. Le carbone libre est également identifié dans les matériaux finaux.

Comme dans le chapitre III, l'idée était ici de montrer que la voie mise en œuvre permettait de limiter le retrait volumique du polymère au cours de sa conversion en céramique. Des pièces denses ont alors été préparées pour mettre en lumière ce phénomène. Les paramètres opératoires (la température notamment) ont été fixés pour l'élaboration de d'objets massifs avec un retrait volumique sensiblement diminué par rapport à ce que l'on observe pour l'AHPCS. Le chapitre suivant sera consacré à la mise en œuvre des ces polymères pour élaborer des matériaux poreux et en particulier des mousses microcellulaires ainsi que des revêtements méso-/microporeux.

Références

- [1] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* **1996**, *382*, 796-798.
- [2] L. V. Interrante, K. Moares, Q. Liu, M. Lu, A. Puerta, L. G. Sneddon, *Pure Applied Chemistry* **2002**, *74*, 2111-2117.
- [3] M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, F. Aldinger, J. Schuhmacher, K. Müller, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *541*, 345-353.
- [4] M. Weinmann, T. W. Kamphowe, P. Fischer, F. Aldinger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *592*, 115-127.
- [5] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* **1996**, *382*, 796-798.
- [6] M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Peng, H. J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill, F. Aldinger, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 623-632.
- [7] P. R. Jones, J. K. Myers, *Journal of Organometallic Chemistry* **1972**, *34*.
- [8] O. Majoulet, J. G. Alauzun, L. Gottardo, C. Gervais, M. E. Schuster, S. Bernard, P. Miele, *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *140*, 40-50.
- [9] S. Bernard, M. Weinmann, P. Gerstel, P. Miele, F. Aldinger, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 289-299.
- [10] X. B. Yan, L. Gottardo, S. I. Bernard, P. Dibandjo, A. Brioude, H. Moutaabbid, P. Miele, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6325-6334.
- [11] S. Bernard, O. Majoulet, F. Sandra, A. Malchere, P. Miele, **2013**, *15*, 134-140.
- [12] M. C. Bechelany, C. Salameh, A. Viard, L. Guichaoua, F. Rossignol, T. Chartier, S. Bernard, P. Miele, *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, *35*, 1361-1375.
- [13] A. R. Puerta, E. E. Remsen, M. G. Bradley, W. Sherwood, L. G. Sneddon, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 478-485.
- [14] Z. Yu, M. Huang, Y. Fang, R. Li, J. Zhan, B. Zeng, G. He, H. Xia, L. Zhang, *Reactive and Functional Polymers* **2010**, *70*, 334-339.
- [15] F. Berger, A. Müller, F. Aldinger, K. Müllera, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 355-363.
- [16] H. Fußstetter, Heinrich Nöth¹, B. Wrackmeyer, W. McFarlane, *Chemische Berichte* **1977**, *110*, 3172-3183.
- [17] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chemische Berichte* **1974**, *107*, 3089-3103.
- [18] C. Gervais, F. Babonneau, N. Dallabonna, G. D. Soraru, *Journal of The American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2160-2164.
- [19] O. Tsetsgree, **2009**.
- [20] J. Maqueta, M. Vaultierc, F. Babonneau, *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 129-135.
- [21] D. P. Kim, K. T. Moo, J. G. Kho., J. Economy, *Polymers for Advanced Technologies* **1999**, *10*, 702-712.
- [22] C. Gervais, F. Babonneau, L. Ruwisch, R. Hauser, R. Riedel, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2003**, *81*, 1359-1369.
- [23] R. Li, C. Zhou, L. Yang, S. Li, J. Zhan, Z. Yu, H. Xia, *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *122*, 1286-1292.
- [24] S. J. Widgeon, S. Se, G. Mera, E. Ionescu, R. Riedel, A. Navrotsky, *Chemistry Materials* **2010**, *22*, 6221-6228.
- [25] Z. Yu, L. Yang, H. Min, P. Zhang, C. Zhoua, R. Riedelb, *Journal of Materials Chemistry* **2014**, *2*, 1057-1067.

Chapitre IV : Modification chimique de l'AHPCS par le bore: De la synthèse des polymères à la caractérisation des matériaux finaux

- [26] S. E. Rodil, A. C. Ferrari, J. Robertson, S. Muhl, *Thin Solid Films* **2002**, 420-421, 122-131.
- [27] H. Werheit, T. Au, R. Schmechel, S. O. Shalamberidze, G. I. Kalandadze, A. M. Eristavi, *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, 154, 79-86.
- [28] A. R. Puerta, E. E. Remsen, M. G. Bradley, W. Sherwood, L. G. Sneddon, *Chemistry Materials* **2003**, 15, 478-486.
- [29] P. J. Launer, in *Silicon compounds register and review* (Ed.: B. A. a. al), New-York, **1987**.
- [30] N. Sanakiraman, M. Weinmann, S. Schuhmacher, K. Müller, J. Bill, F. Aldinger, *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, 85, 1807-1814.
- [31] I. K. Sung, Christian, M. Mitchel, D. P. Kim, P. J. A. Kenis, *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 1336-1342.
- [32] P. Greil, *Advanced Engineering Materials* **2000**, 2, 339-348.
- [33] S. Kaur, R. Riedel, E. Ionescu, *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, 34, 3571-3578.
- [34] S. Kaur, G. Mera, R. Riedel, E. Ionescu, *Journal of the European Ceramic Society* **2016**, 36, 967-977.
- [35] G. Mera, R. Riedel, F. Poli, K. Müller, *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, 29, 2873-2883.
- [36] C. Vakifahmetoglu, Menapace, A. Hirsch, L. Biasetto, R. Hauser, R. Riedel, P. Colombo, *Ceramics International* **2009**, 35, 3281-3290.
- [37] M. Birot, J. P. Pillot, J. Dunoguès, *Chemistry Review* **1995**, 95, 1443-1477.
- [38] T. Schmalz, T. Kraus, M. Günthner, C. Liebscher, U. Glatzel, R. Kempe, G. Motz, *Carbon* **2011**, 49, 3065-3072.
- [39] M. Günthner, A. Schütz, U. Glatzel, K. Wang, R. K. Bordia, O. Greißl, W. Krenkel, G. Motz, *Journal of the European Ceramic Society* **2011**, 31, 3003-3010.
- [40] R. M. Prasad, Y. Iwamoto, R. Riedel, A. Gurlo, *Advanced Engineering Materials* **2010**, 12, 522-528.
- [41] R. J. P. Corriu, *Angewandte Chemie* **2000**, 39, 1376-1398.
- [42] M. Kotani, K. Nishiyabu, S. Matsuzaki, S. Tanak, *Journal of The Ceramic Society of Japan* **2011**, 119, 563-569.
- [43] R. Sreeja, B. Suaminathan, A. Puinuly, T. V. Sebastian, S. Packisiramy, *Material Science Engineering B* **2010**, 168, 204-207.
- [44] C. GRESKOVICH, J. H. ROSOLOWSKI, *Journal of The American Ceramic Society* **1976**, 59, 336-343.
- [45] H. Gu, Y. Shinoda, F. Wakai, *Journal of The American Ceramic Society* **1999**, 82, 469-472.
- [46] Y. Shinoda, T. Nagano, F. Wakai, *Journal of The American Ceramic Society* **1999**, 82, 771-773.

Chapitre V : *Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.*

Chapitre V : *Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.*

Chapitre V : *Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.*

Sommaire

Introduction	181
I) Elaboration du support macroporeux	183
I.1) Elaboration et caractérisation de mousses microcellulaires SiC	183
I.1.1) Elaboration des mousses microcellulaires	185
I.1.2) Caractérisation des mousses microcellulaires.....	185
I.2) Conclusion	188
II) Elaboration de couches minces mésoporeuses.....	189
II.1) Préparation et caractérisation des différentes formulations	190
II.1.1) Avant-propos	190
II.1.2) Préparation des formulations.....	191
II.1.3) Caractérisation des formulations.....	191
II.2) Dépôt des formulations sur support macroporeux.....	194
II.2.1) Caractérisation des supports α -Al ₂ O ₃ type Al0.2.....	194
II.2.2) Caractérisation des dépôts sur supports α -Al ₂ O ₃ -Influence de la nature du polymère précéramique	195
II.2.3) Caractérisation des dépôts sur supports α -Al ₂ O ₃ -Influence du rapport massique..	197
II.3) Conclusion	198
III) Elaboration et caractérisation du revêtement microporeux-membrane permselective	199
III.1) Caractérisation des supports macro-/mésoporeux α-Al₂O₃	200
III.1.1) Caractérisation du support macro-/mésoporeux α -Al ₂ O ₃ « Zr0.02 »	200
III.1.2) Caractérisation du support macro-/mésoporeux α -Al ₂ O ₃ « Al0.004»	201
III.2) Elaboration des membranes composites NDs@SiC sur support Zr0.02	204
III.2.1) Etude préliminaire : Elaboration de revêtements SiC.....	204
III.2.2) Elaboration des membranes composites NDs@SiC sur support Zr0.02	207
III.2.2.1) Influence de la concentration de NDs dans l’AHPCS.....	207
III.2.2.2) Influence de la concentration en NDs@AHPCS dans le toluène.....	209
III.3) Elaboration des membranes NDs@SiC, BPs@SiC SiBC sur support macro-/mésoporeux Al0.004	212
III.3.1) Monorevêtements	212
III.3.2) Revêtement d’un film mince microporeux AHPCSB0.1/10 sur une couche mésoporeuse intermédiaire de BC1/AHPCSB0.1_0.66	214
III.4) Performance et caractérisations de la porosité des membranes microporeuses	215
III.4.1) Analyses structurelles	215
III.4.2) Analyse des performances des membranes.....	217
III.5) Conclusion	221
Conclusion	222

Chapitre V : *Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.*

Introduction

De nos jours, les matériaux nécessitent d'être de plus en plus complexes avec des propriétés toujours plus poussées (résistances mécanique, chimique, thermique) et des caractéristiques de porosité et surface spécifique ajustables en fonction des applications envisagées. L'une des solutions parmi les plus répandues est l'élaboration de matériaux à porosité contrôlée (monomodale et hiérarchisée) à travers divers procédés de « génération » de porosité comme par utilisation d'agents sacrificiels ou encore d'agents structurants.

Une membrane constitue une barrière mince sélective et permet le passage ou l'arrêt de certains composants du milieu à traiter. Le passage ou l'arrêt des composants peut résulter de leur taille par rapport à la taille des pores de la membrane qui se comporte alors comme un filtre. En fonction de la taille des pores, ces techniques sont nommées microfiltration, ultrafiltration, ou nanofiltration. Les membranes inorganiques sont en général constituées d'un support macroporeux de 0.5 à 3 mm d'épaisseur qui assure la résistance mécanique de la membrane. Sur ce support, une ou plusieurs couches de quelques microns d'épaisseur assurant la séparation et dites couches séparatrices sont déposées. Le diamètre des pores est choisi en fonction de la taille des espèces à séparer. Ces couches sont liées entre elles et au support par frittage. Le support et les couches séparatrices se distinguent, notamment, par des diamètres moyens de pores ou porosité ou par des masses spécifiques différentes. Il est généralement admis que les supports présentent un diamètre moyen de pore compris entre 2 et 10 μm , les couches séparatrices de microfiltration présentent un diamètre moyen de pore compris entre 0.1 et 2 μm , les couches séparatrices d'ultrafiltration présentent un diamètre moyen de pore compris entre 0.02 et 0.1 μm et les couches séparatrices de nanofiltration présentent un diamètre moyen de pore compris entre 0.5 et 2 nm (Figure V.1).

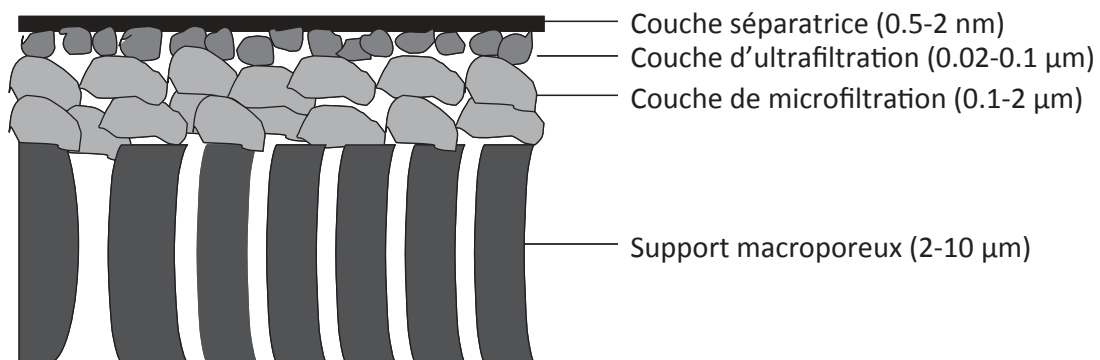


Figure V.1: Schéma d'une membrane inorganique supportée^[1]

Chapitre V : *Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.*

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord discuter de la préparation et de la caractérisation de mousses microcellulaires en mettant en œuvre deux stratégies basées sur l'utilisation des polyborocarbosilanes étudiés dans le chapitre IV. Ensuite, nous nous focaliserons sur la préparation et la caractérisation de couches mésoporeuses et microporeuses à partir de ces mêmes polyborocarbosilanes. Cette dernière partie consacrée aux couches mésoporeuses utilisera également les formulations étudiées dans le chapitre III. L'objectif à terme est d'assembler ces trois types de matériaux pour développer une membrane à base de SiC à porosité hiérarchisée.

I) Elaboration du support macroporeux

Le support macroporeux représente un groupe spécifique de matériaux proposant une combinaison favorable de propriétés comme une faible densité, une haute perméabilité et une bonne résistance aux chocs thermiques. Il a récemment été démontré que les polymères précéramiques peuvent être utilisés pour produire des structures poreuses comme des mousses de compositions variables, essentiellement à base de silicium incluant les phases Si/C/N^[2,3] et Si/C/O^[4,5].

Ici des sphères de polyméthacrylate de méthyle (PMMA, Figure V.2) sont utilisées comme charges sacrificielles dans le polyborocarbosilane décrit dans le chapitre III. Les mélanges sont pressés à chaud avant une pyrolyse à 1000°C sous argon. L'utilisation de sphères de PMMA permet en particulier un bon contrôle microstructural du matériau (distribution homogène de pores générés par la décomposition des sphères de PMMA) durant la pyrolyse du polymère. Des **mousses microcellulaires** sont ainsi obtenues. Cette étude rentre dans le cadre d'une collaboration avec le Prof. P. Colombo de l'Université de Padova (Italie).

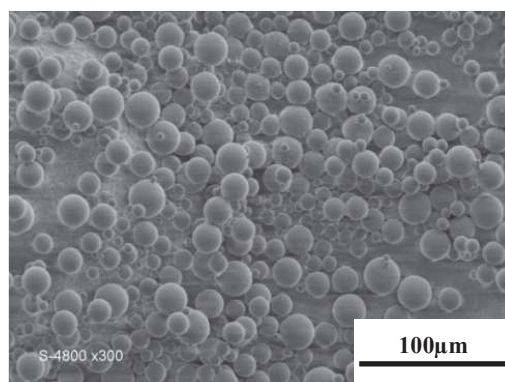


Figure V.2: Sphères de PMMA de diamètre moyen de 25 µm observées par MEB

I.1) Elaboration et caractérisation de mousses microcellulaires SiC

Le procédé que nous avons mis en oeuvre au laboratoire pour élaborer les mousses microcellulaires SiC à partir du polyborocarbosilane **AHPCSB0.1** est illustré sur la Figure V.3.

Le polymère **AHPCSB0.1** sous forme de poudre est d'abord mélangé aux sphères de PMMA selon un rapport massique précis afin d'obtenir un mélange homogène des deux composés. Le contrôle du rapport **AHPCSB0.1:PMMA** influe à la fois sur le maintien de l'intégrité de la pièce pendant la pyrolyse et la décomposition de l'**AHPCSB0.1** et sur la porosité finale du matériau.

Chapitre V : Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.

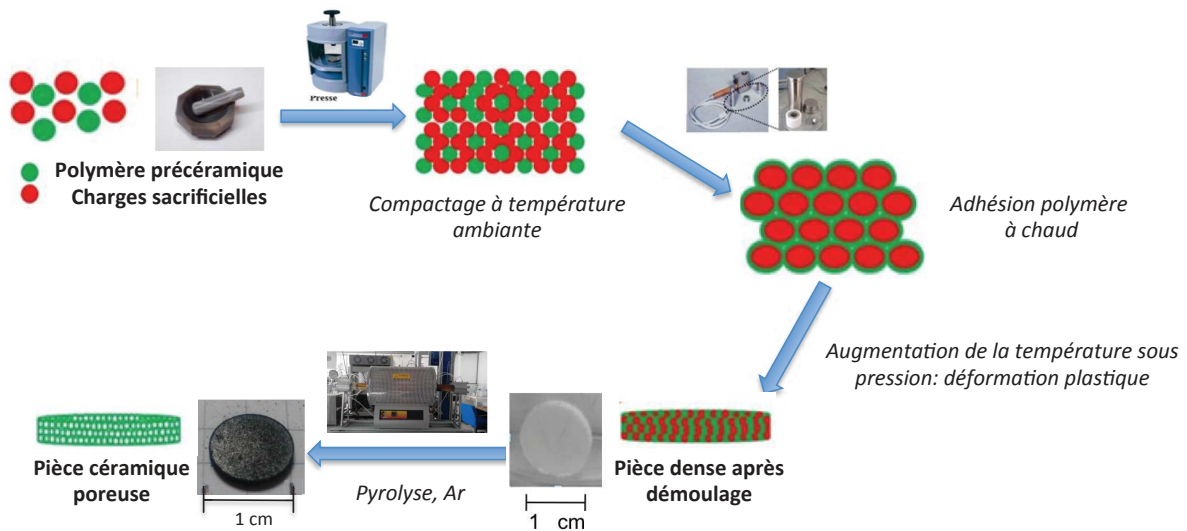


Figure V.3: Protocole d'élaboration des mousses microcellulaires SiC à partir du polyborocarbosilane AHPCSB0.1

C'est le premier paramètre à étudier. Le mélange est placé dans un moule chauffant surmonté d'un piston. Il est soumis à une pression contrôlable à une température ambiante pour réarranger les grains. En fonction des caractéristiques du polymère (qui sont directement liées à sa synthèse), l'étape de mise en forme peut varier ; *e.g.*, le mélange **AHPCSB0.1/PMMA** peut être compacté soit à froid soit à chaud. Ici, comme le polymère **AHPCSB0.1** tend à se déformer plastiquement au dessus de 50 °C (voir chapitre IV), nous avons privilégié le compactage à chaud. La température va alors provoquer la déformation plastique du polymère tout en le réticulant suffisamment pendant le palier de température pour consolider l'ensemble. Ainsi, le choix de la température de compactage est important. C'est le paramètre étudié dans le chapitre IV pour élaborer les pièces denses. Après refroidissement, une pièce cylindrique ayant pris la forme et les dimensions du moule (diamètre de 13 mm) est obtenue. La hauteur du cylindre est volontairement limitée à 3 mm. En effet, au-dessus d'une épaisseur critique (3 mm), des fissures peuvent apparaître dans le matériau.

Après mise en forme, les pièces sont pyrolysées à 1000 °C pour transformer le polymère **AHPCSB0.1** en céramique **SiBC0.1_10** tout en décomposant les sphères de PMMA. Les rampes de chauffe et de refroidissement doivent être faibles afin de ne pas engendrer de défauts au sein de la pièce voire un effondrement de celle-ci, notamment lorsque les gaz de décomposition du PMMA s'évacuent. La pyrolyse permet de transformer le polymère en céramique par perte des groupements organiques entourant le squelette de base du polymère, tout en provoquant la décomposition des sphères PMMA entre 220°C et 420°C. Dans ce domaine de température, le polymère doit être suffisamment réticulé pour éviter l'effondrement

de la structure poreuse du matériau après élimination du PMMA. Grâce à une perte de masse très faible subit par le polymère **AHPCSB0.1** au cours d'une pyrolyse à 1000°C sous argon (voir chapitre IV), les pièces conservent leurs formes originales après une pyrolyse à 1000°C avec un retrait globalement maîtrisé. Ainsi, une mousse **MoSiBC0.1_10/Z** (Z étant le rapport **AHPCSB0.1:PMMA** fixé) est obtenue.

Différents échantillons ont été préparés selon cette stratégie et caractérisés à l'aide de différentes techniques pour fixer les paramètres du procédé qui permettent d'obtenir des mousses satisfaisant notre cahier des charges : mousse à porosité monomodale et interconnectée avec une répartition de pores relativement homogène.

I.1.1) Elaboration des mousses microcellulaires

Nous avons montré dans le chapitre IV qu'une pression de 74 MPa associée à une température de pressage de 120°C représentait le meilleur compromis pour obtenir des pièces denses à la tenue mécanique satisfaisante. Ces paramètres vont ainsi être mis en œuvre pour élaborer les mousses microcellulaires à partir du polymère **AHPCSB0.1**. Le seul paramètre qui reste à être étudié est le rapport **AHPCSB0.1:PMMA**; PMMA étant l'agent porogène utilisé lors du compactage. Quatre rapports, 10:90, 15:85, 20:80 et 30:70 ont ainsi été étudiés. En particulier, des mousses microcellulaires **MoSiBC0.1_10/20:80** et **MoSiBC0.1_10/30:70** ont été obtenues en fixant des rapports **AHPCSB0.1:PMMA** = 20:80 (Figure V.4) et 30:70 avant le compactage à 120°C sous une pression $P = 74$ MPa respectivement.

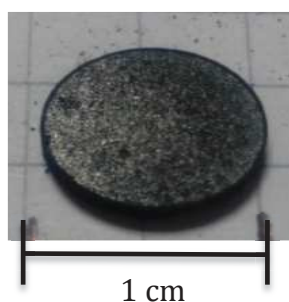


Figure V.4: Illustration d'une mousses microcellulaire MoSiBC0.1_10/20:80

I.1.2) Caractérisation des mousses microcellulaires

La structure externe et interne des mousses **MoSiBC0.1_10/20:80** et **MoSiBC0.1_10/30:70** ont été observées au MEB (Figure V.5).

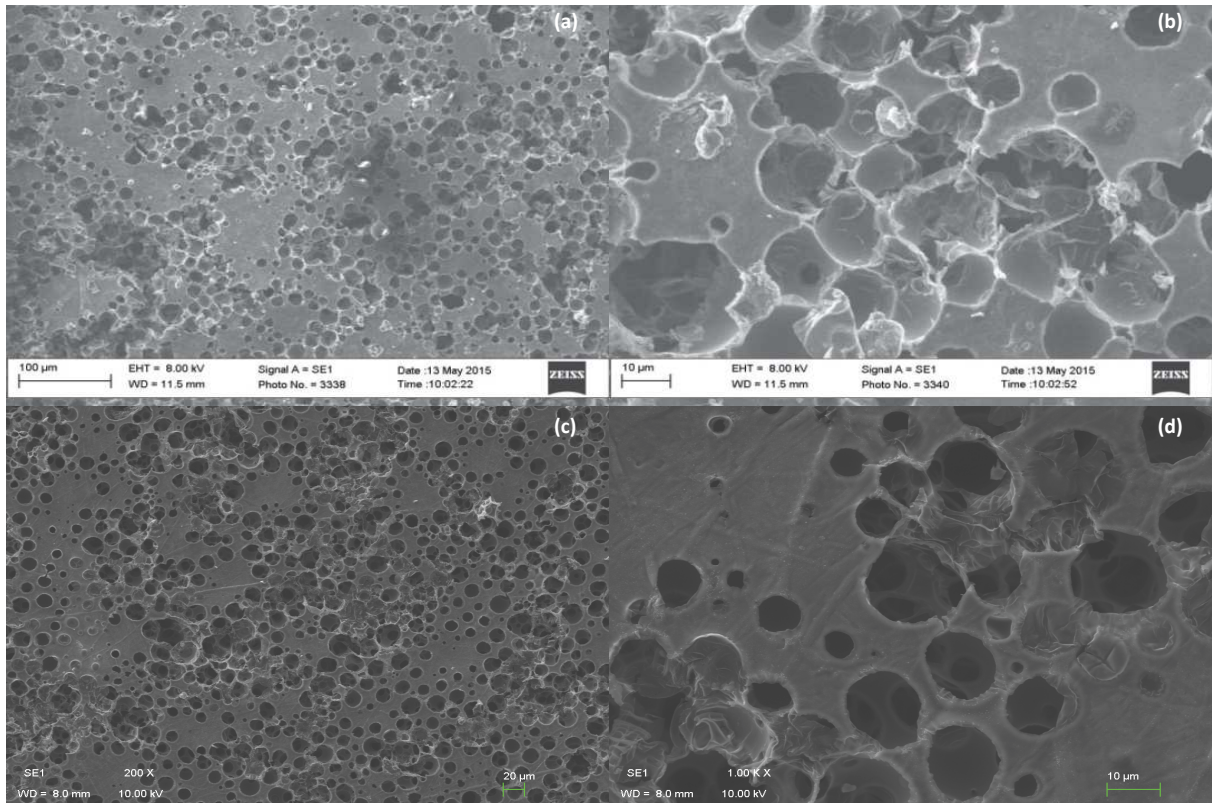


Figure V.5: Clichés MEB de mousses MoSiBC0.1_10/30:70 (a et b) et MoSiBC0.1_10/20:80 (c et d)

Les clichés montrent que les échantillons contiennent une grande quantité de « vides » entre 2 et 20 μm, liés à la décomposition du PMMA au cours de la pyrolyse. Ces images montrent bien la relative homogénéité texturale des échantillons et l'interconnectivité des pores, deux paramètres fondamentaux pour des applications en filtration de fluides. L'interconnectivité est majoritairement induite par le contact des sphères entre elles pendant le procédé de compactage. Les structures des mousses cellulaires sont relativement proches et ne présentent pas de défauts majeurs tels que des effondrements. Cependant, la répartition de l'espace poreux semble légèrement plus homogène pour la composition 20 :80 (Figure V.5 (c et d)) que pour 30 :70 (Figure V.5 (a et b)). Les composés **MoSiBC0.1_10/20:80** et **30/70** présentent un aspect macroscopique et des propriétés mécaniques satisfaisantes. Afin d'augmenter la porosité de ces mousses microcellulaires, les composés **MoSiBC0.1_10/15:85** et **10/90** ont été élaborés. Ces deux compositions ne seront pas retenues en raison de leur grande fragilité. Le meilleur compromis en termes de robustesse et de porosité est la composition **MoSiBC0.1_10/20:80**

L'acquisition des isothermes d'adsorption/désorption d'azote permet de déterminer la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores des échantillons. Cette technique de caractérisation est plutôt destinée aux matériaux micro/mésoporeux et comme attendu, les

Chapitre V : Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.

échantillons ne présentent aucune surface spécifique en raison de leur macroporosité. Afin de mieux qualifier et quantifier la macroporosité de l'échantillon **MoSiBC0.1_10/20:80**, des caractérisations en porosimétrie par intrusion de mercure ont été réalisées (Tableau V.1)

Echantillon	MoSiBC0.1_10/20:80
Température de pressage (°C)	120
Diamètre médian des pores (µm)	7.64
Diamètre moyen des pores (µm)	0.71
Porosité (%)	80.48

Tableau V.1: Résultats issus de porosimétrie mercure pour l'échantillon MoSiBC0.1_10/20:80

La première observation est que les mousses microcellulaires sont assez robustes pour résister à l'imprégnation de mercure sans effondrement de l'architecture poreuse. Les courbes représentées sur la Figure V.6 montrent l'évolution du volume poreux cumulé en fonction du diamètre de pores de de l'échantillon **MoSiBC0.1_10/20:80**.

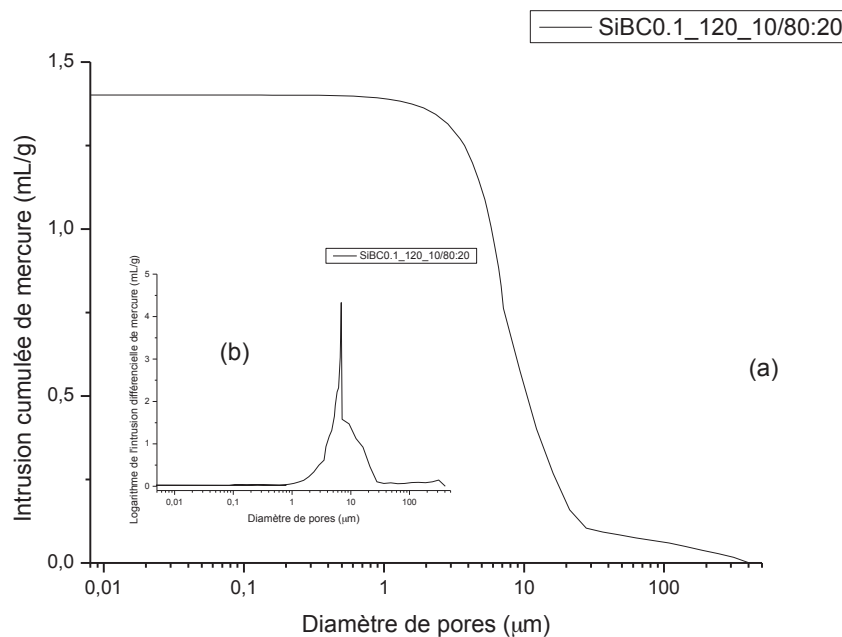


Figure V.6: Résultats de la porosimétrie mercure pour une mousse MoSiBC0.1_120_10/80 :20

Cette figure est complétée par la courbe montrant l'évolution de la fonction logarithmique du volume poreux cumulé en fonction du diamètre des pores. La courbe traçant l'évolution du volume cumulé en fonction du diamètre des pores montre une augmentation continue de l'adsorption d'Hg avec la diminution du diamètre des pores (*i.e.* augmentation de la pression d'intrusion de Hg) pour atteindre une valeur d'intrusion de 1,40 mL/g qui est très importante.

Cela signifie que l'interconnectivité de ces mousses microcellulaires est très prononcée. Les diamètres de pores se situent entre 0,8 et 25 μm .

La courbe représentant l'évolution de la fonction logarithmique du volume poreux cumulé en fonction du diamètre des pores permet de mettre en valeur l'homogénéité de la taille des pores ainsi que leur répartition adéquate dans le matériau. L'utilisation d'autres diamètres de sphères PMMA ainsi que des tests de compression de ces matériaux sont actuellement en cours dans le cadre des thèses de Mélanie Wynn et de Charlotte Durif.

I.2) Conclusion

Des mousses microcellulaires à base de SiC ont été préparées avec comme objectif à termes de les utiliser comme support macroporeux de couches sélectives. Une étude préliminaire sur la mise en forme de pièces denses avait permis de fixer la pression, le temps de pressage ainsi que la température du procédé de compactage à chaud des polyborocarbosilanes dans le chapitre IV. Le polymère présentant la meilleure aptitude à la mise en forme par pressage est l'**AHPCSB0.1**. L'introduction de différentes quantités de PMMA d'un diamètre unitaire de 25 μm ont permis de montrer qu'il est impossible de dépasser les 80% en masse d'agents porogène sans dégrader fortement la tenue mécanique des mousses pyrolysées à 1000°C. Une composition 20 (%_{massique} AHPCSB0.1):80 (%_{massique} PMMA) a donc été retenue et permet d'obtenir des mousses avec un diamètre médian de pores de 7.5 μm pour une population de pore allant de 0,8 à 25 μm ainsi qu'une porosité attendue de 80,49%. De plus, cette mousse démontre une interconnexion de sa porosité très élevée tout en ne présentant aucun signe d'effondrements de la structure, sans doute en raison de la présence du bore mélangé à l'échelle moléculaire dans le polymère de départ. Ces caractéristiques sont très intéressantes pour une utilisation comme support macroporeux. Par ailleurs le retrait volumique est sensiblement réduit (comme démontré dans le chapitre IV sur l'élaboration de pièces denses) et peut donc conduire à de meilleures propriétés mécaniques.

Cette étude s'inscrit dans le cadre des thèses de Charlotte Durif (thèse CIFRE avec Areva) et de Mélanie Wynn (Thèse en collaboration avec l'UVHC).

II) Elaboration de couches minces mésoporeuses

Les copolymères à blocs ont très largement attiré l'attention lors des dernières décennies en raison de leurs capacités à s'auto-assembler en domaines hautement ordonnés à l'échelle moléculaire. Ils se définissent comme l'association d'au moins deux homopolymères A et B de natures chimiques différentes, liés entre eux par des liaisons covalentes. D'une manière générale, le mélange de deux homopolymères A et B immiscibles conduit à une macroséparation de phases donnant lieu à la coexistence de deux phases, l'une riche en homopolymère A, l'autre en homopolymère B. Dans le cas des copolymères à blocs, la liaison chimique existant entre les différents blocs va limiter cette séparation de phases et conduire à des domaines de taille nanoscopique, on parle alors de microséparation de phases. Le type et la dimension des structures dépendent notamment de la fraction volumique de chaque composant ainsi que de la longueur et de l'architecture de chaque bloc. Ce potentiel a récemment été exploité pour la synthèse de céramiques mésoporeuses de type non-oxyde^[6-11].

Un large nombre de nouveaux matériaux à morphologies contrôlées peuvent en effet être produits en solubilisant sélectivement une espèce dans une phase du bloc copolymère. Dans le cas particulier de la synthèse de céramiques, le copolymère à blocs est alors envisagé comme un agent structurant et le polymère inorganique comme précurseur céramique. L'élaboration de carbonitrides de silicium (Si/C/N) mésoporeux a été réalisée à partir d'un polysilazane commercial, le Ceraset, et de divers blocs copolymères^[11-16]. Wiesner *et al.* ont été les premiers à décrire la synthèse de nanocomposites mésostructurés de morphologies hexagonale, lamellaire et même hexagonale inverse à partir d'un bloc copolymère de type polyisoprène-*b*-polydiméthylaminoéthylméthacrylate (ou PI-*b*-PDMAEMA)^[11-13]. Une céramique de type Si/C/N présentant un arrangement hexagonal de pores cylindriques a été obtenue par pyrolyse d'un hybride organique-inorganique dans lequel le polymère précéramique décrivait une structure continue. Lors de travaux complémentaires, l'utilisation de blocs copolymères analogues de type polyisoprène-*b*-polyéthylène glycol (ou PI-*b*-PEO)^[13,14] et polybutadiène-*b*-polyéthylène glycol (ou PB-*b*-PEO)^[15-6] a conduit à l'élaboration de différentes morphologies lamellaires et hexagonales.

Sur la base de ces travaux, notre étude se base sur des travaux entrant dans le cadre de la thèse d'Olivier Majoulet soutenue en 2011. Ces derniers portaient sur la préparation de carbure de silicium mésoporeux par l'élaboration de solutions de polymère tribloc, d'AHPCS dans le toluène. Le bloc copolymère utilisé était un tribloc polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-

polystyrène (Figure V.7) (170 kg/mole de polystyrène).

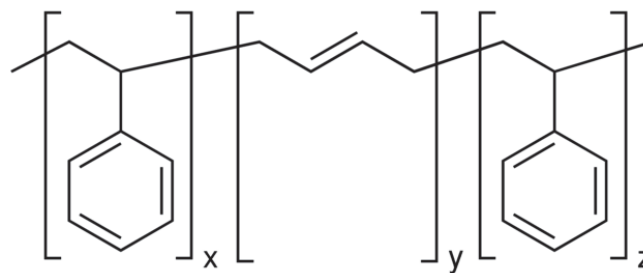


Figure V.7: Structure du polymère tribloc polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-polystyrène

Des sphères de SiC ont été obtenues grâce aux différences de solubilité entre les blocs polystyrènes et polybutadiènes (quasi insolubles) dans le solvant et l’AHPCS, mettant alors en jeu un phénomène de micellisation. Les présents travaux proposent d’utiliser cette stratégie et de l’appliquer à l’élaboration de couches mésoporeuses à base de SiC avec les polyborocarbosilanes synthétisés dans le chapitre IV.

II.1) Préparation et caractérisation des différentes formulations

II.1.1) Avant-propos

Dans cette partie, le copolymère à bloc est utilisé comme agent structurant pour les polymères **AHPCS** et **AHPCSB0.1**. Afin de synthétiser des céramiques de type non-oxyde par co-assemblage avec un copolymère multibloc, le premier challenge est de s’assurer de la compatibilité du polymère et du bloc ciblé, ainsi que de l’incompatibilité entre ce même polymère et l’autre bloc. La compatibilité entre le polymère et le bloc de réception doit être aussi forte que possible afin de pouvoir introduire une quantité maximale de polymère dans le domaine cible sans conduire à une séparation de phase à l’échelle macrométrique. Deux triblocs polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-polystyrène, **BC1** et **BC2** ont été utilisés. Le copolymère **BC1** est caractérisé par une masse moléculaire moyenne (M_w) de 96500 g.mol⁻¹ et une fraction massique de polystyrène (w_{PS}) de 29,5 %. Le copolymère **BC2** est caractérisé par une masse moléculaire moyenne (M_w) de 140000 g.mol⁻¹ et une fraction massique de polystyrène (w_{PS}) de 30 %.

La masse moléculaire des polymères précéramiques est très inférieure à celle des copolymères à bloc et du polystyrène. Cette différence de masses moléculaires doit réduire considérablement la séparation de phases à l’échelle macrométrique (entre les oligomères des polymères précéramiques et les copolymères à bloc) et privilégier la séparation de microphases entre les blocs PS et PB du copolymère. Les mélanges copolymères à

blocs/polymères précéramiques ne devraient ainsi subir que la transition de microphase jusqu'à d'importants taux de polymères précéramiques.

En raison de ses propriétés physiques et chimiques, l'AHPCS et l'AHPCSB0.1 sont co-solubles du bloc PS et ne sont pas compatibles avec le bloc de PB. Ainsi, lorsque le polymère est introduit dans le système PS-b-PB-b-PS, il devrait être solubilisé dans la phase de PS et gonfler sélectivement ce domaine. Un nouveau système hybride est ainsi créé, et la variation des fractions volumiques effectives de ces deux nouveaux blocs devrait donner lieu à des changements de phase dans le dépôt élaboré.

II.1.2) Préparation des formulations

Le Tableau V.2 présente les rapports massiques polymère précéramique / polymère organique fixés en fonction de la nature du bloc copolymère et du polymère précéramique utilisé.

Polymère	AHPCSB0.1	AHPCS
BC1	X	X
BC2	X	
Rapport massique polymère précéramique/ BC1		
0.3	X	
0.5	X	
0.66	X	X

Tableau V.2: Compositions réalisées pour l'élaboration de SiC mésoporeux

Les copolymères à blocs ont été dissous dans une solution AHPCSB0.1/toluène. Ces copolymères à blocs présentent une partie soluble dans le polymère précéramique (polystyrène) et insoluble (polybutadiène) menant ainsi à un phénomène de micellisation. Nous nous attendons à ce que l'élimination des composés organiques lors de la pyrolyse conduise à la création d'une porosité. La morphologie de cette dernière sera probablement influencée par la structure du copolymère à blocs. Trois formulations BC1/AHPCSB0.1_F (F = rapport massique) présentant des rapports massiques F sont élaborés.

II.1.3) Caractérisation des formulations

Une étude structurale par IRTF a été menée afin d'étudier l'impact de l'insertion des copolymères à blocs BC1 et BC2 sur le polymère AHPCSB-0.1 pour un rapport de 0,66. Cependant, aucune réaction entre les parties inorganique et organique n'a pu être mise en

évidence. Dans le but de caractériser le comportement en température des différentes formulations, des ATG à 1000°C sous argon simulant la pyrolyse ont été réalisées (Figure V.8). Comme attendu, les pertes de masse des différentes formulations sont intermédiaires entre les copolymères à blocs et les polymères précéramiques. Elles se font en une étape, se terminent à 800°C et varient logiquement avec la quantité de copolymères à blocs introduite dans le polymère précéramique. Les pertes de masse des formulations **BC1/AHPCSB0.1_10_0.66** et **BC1/AHPCS_0.66** sont de 54,2 et 57,7%. La perte de masse mesurée pour la composition **BC2/AHPCSB0.1_0.66** est de 57,2%.

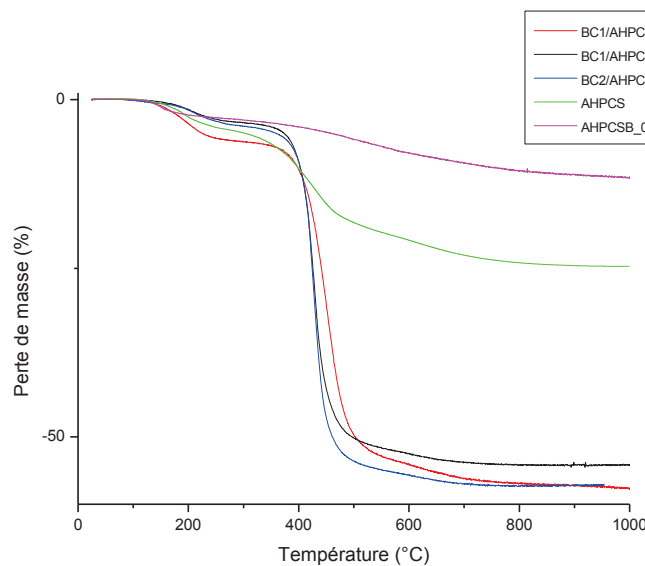


Figure V.8: Courbes ATG des composés BC1/AHPCS_0.66, BC1/AHPCSB0.1_0.66, BC2/AHPCSB0.1_0.66, AHPCS et AHPCSB0.1

Les formulations **BC1/AHPCSB0.1_10_0.66** et **BC1/AHPCS_0.66** ont été pyrolysées à 1000°C puis les poudres obtenues, **BC1/SiBC0.1_10_0.66** et **BC1/SiC_10_0.66**, ont été caractérisées en manométrie d'azote afin de voir l'influence du polymère précéramique (AHPCS ou AHPCSB0.1). Des isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que les distributions de tailles des pores pour les poudres **BC1/SiBC0.1_10_0.66** et **BC1/SiC_10_0.66** sont présentées sur la Figure V.9.

Les isothermes d'adsorption/désorption correspondant au **BC1/SiBC0.1_10_0.66** (Figure V.9 (a)) sont difficiles à classer. La présence d'une horizontale pour des P/P_0 allant de 0,2 à 0,7 traduit une saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la pression.

Elle est souvent caractéristique d'une isotherme de type I et indique la présence de micropores avec une très faible valeur de volume d'azote adsorbé.

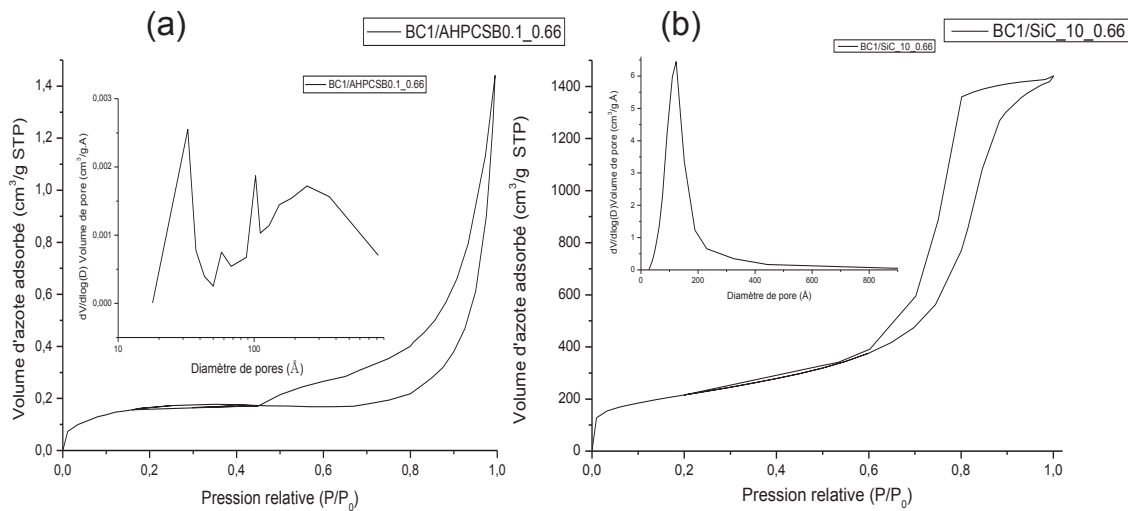


Figure V.9: Courbe d'adsorption/désorption d'azote (a) et courbe BJH de désorption $dV/d\log(D)$ du volume de pore pour les les poudres BC1/SiBC0.1_10_0.66 (a) et BC1/SiC_0.1_10_0.66 (b)

Par ailleurs, l'augmentation du volume d'azote adsorbé pour des pressions relatives élevées rend compte d'une absence d'un palier de saturation. Néanmoins, nous proposons que l'échantillon **BC1/SiBC0.1_10_0.66** soit mésoporeux (type IV) avec une boucle d'hystérésis de type H2 caractéristique d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication. La courbe BJH met en lumière la présence de mésopores de diamètres très hétérogènes.

L'isotherme d'adsorption du composé **BC1/SiC_10_0.66** (Figure V.9 (b)) est clairement de type IV. Ce type d'isotherme, caractérisé par la présence d'un palier de saturation dont la longueur est variable (parfois réduite à un point d'inflexion), est obtenu pour des matériaux mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. Une boucle d'hystérésis de type H1 est observée. Cette dernière est caractéristique d'une distribution étroite de mésopores. Cette observation est confirmée par la courbe BJH qui ne présente qu'une seule distribution de diamètres de pore centrée à 12,3 nm. Les résultats obtenus par BET et BJH pour les matériaux **BC1/SiC_10_0.66** et **BC1/SiBC0.1_10_0.66** sont très différents. Un carbure de silicium mésoporeux avec une taille des pores très homogène (12,3 nm) a été synthétisé. L'introduction de bore au sein du polymère modifie la porosité de la céramique finale. Plusieurs populations de mésopores (de 3,2 à 24 nm) sont présentes. Le fait d'observer des pores plus larges et plus étroits que pour le **BC1/AHPCS_10_0.66** peut être dû au plus haut degré de réticulation du polymère **AHPCSB0.1**. Cette réticulation plus importante gêne sans doute la répartition du BC1 au sein des chaînes du polymère précéramique.

Matériaux	Surface BET (m ² /g)	Volume de pore (cm ³ /g)	Diamètre de pore (nm)
BC1/SiBC0.1_10_0.66	0.62	0.0021	26.63
BC1/SiC_10_0.66	775.68	2.21	10.61

Tableau V.3: Mesures BET pour les matériaux BC1/SiBC0.1_10_0.66 et BC1/SiC_10_0.66

Les mesures BET (Tableau V.3) confirment le caractère mésoporeux du matériau **BC1/SiBC0.1_10_0.66** dont le diamètre moyen des pores est de 26,63 nm. Ce diamètre est nettement inférieur pour le BC1/SiC_10_0.66 confirmant ainsi les premières observations effectuées grâce aux analyses BJH. Par ailleurs les deux matériaux présentent des surfaces spécifiques très différentes de 0,62 m²/g pour le **BC1/SiBC0.1_10_0.66** à 775 m²/g pour le **BC1/SiC_10_0.66**.

Ces matériaux ont alors été déposés sous forme d'une couche sur des supports macroporeux. Il faut préciser que nous n'avons pas utilisé les supports macroporeux de la première partie de ce chapitre en raison de la quantité nécessaire qu'il a fallu pour faire les tests. Nous avons par conséquent utilisé des supports commerciaux.

II.2) Dépôt des formulations sur support macroporeux

Le dépôt de formulations préalablement sélectionnées a été effectué sur des supports macroporeux α -Al₂O₃ fournis par la société Pall Exekia.

II.2.1) Caractérisation des supports α -Al₂O₃ type AlO.2

La structure (surface et section) de ces supports asymétriques tubulaires a été caractérisée par MEB (Figure V.10). Le support est composé d'une matrice dont le diamètre des pores est de 10 μ m, valeur proche du diamètre des pores constituant le support SiC élaboré dans la première partie de ce chapitre. Néanmoins, ici nous souhaitons déposer un matériau mésoporeux. Des couches intermédiaires présentant des diamètres de pores de 0.8 et 0.2 μ m sont déposées sur le support afin de réduire progressivement la porosité.

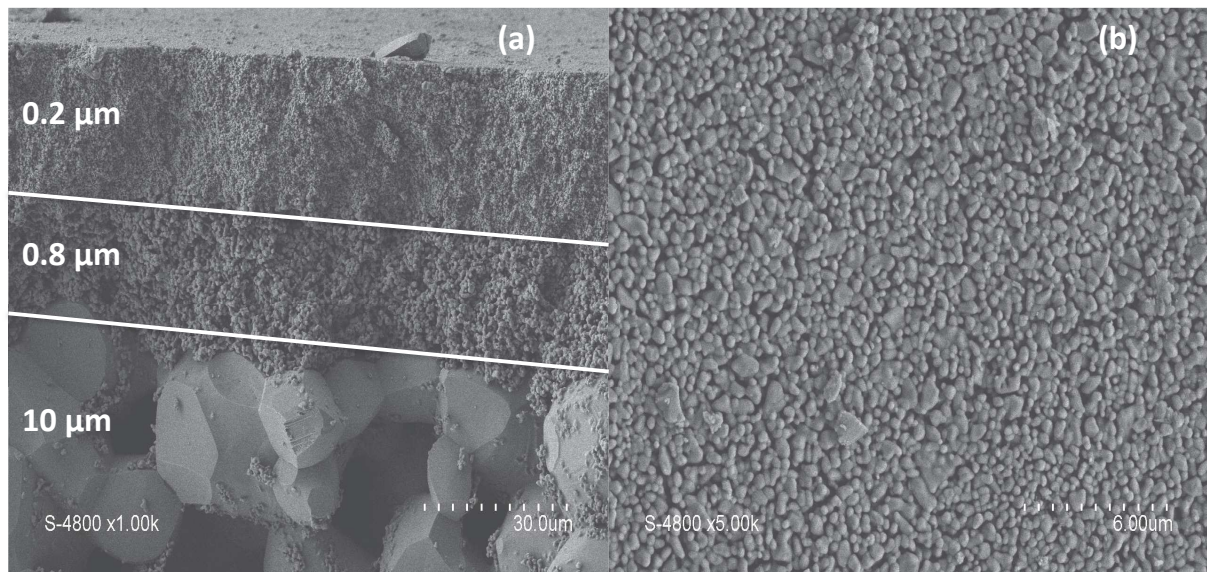


Figure V.10: Clichés MEB, section (a) et surface (b) d'un tube Pall Exekia macroporeux Al0.2

II.2.2) Caractérisation des dépôts sur supports α -Al₂O₃-Influence de la nature du polymère précéramique

Les formulations sont déposées sur la surface interne du support macroporeux. Les solutions utilisées contiennent 10% en volume de BC1/polymère précéramique dans le toluène. Ces dernières présentent des viscosités élevées due au BC1 dissout dans le solvant et le polymère. Cependant la viscosité semble plus importante pour le **BC1/AHPCSB0.1_0.66** en raison du degré de réticulation plus important que pour la composition **BC1/AHPCS_0.66**.

La procédure de dépôt a été décrite dans le chapitre II. La particularité du dépôt de la formulation est l'absence de temps de séjour de la solution. Cette dernière effectue donc un simple aller-retour dans le substrat afin de limiter au possible l'infiltration des composés dans la structure poreuse. Conformément aux données ATG, la température de pyrolyse a été fixée à 1000°C sous argon. Les dépôts ont tout d'abord été réalisés avec les formulations **BC1/AHPCSB0.1_0.66** et **BC1/AHPCS_0.66** pour conduire aux dépôts **SiBC0.1_10_0.66** et **SiC_10_0.66**, respectivement.

Des analyses MEB de la surface de tubes macroporeux revêtus de ces dépôts **SiBC0.1_10_0.66** et **SiC_10_0.66** ont été réalisées (Figure V.11)

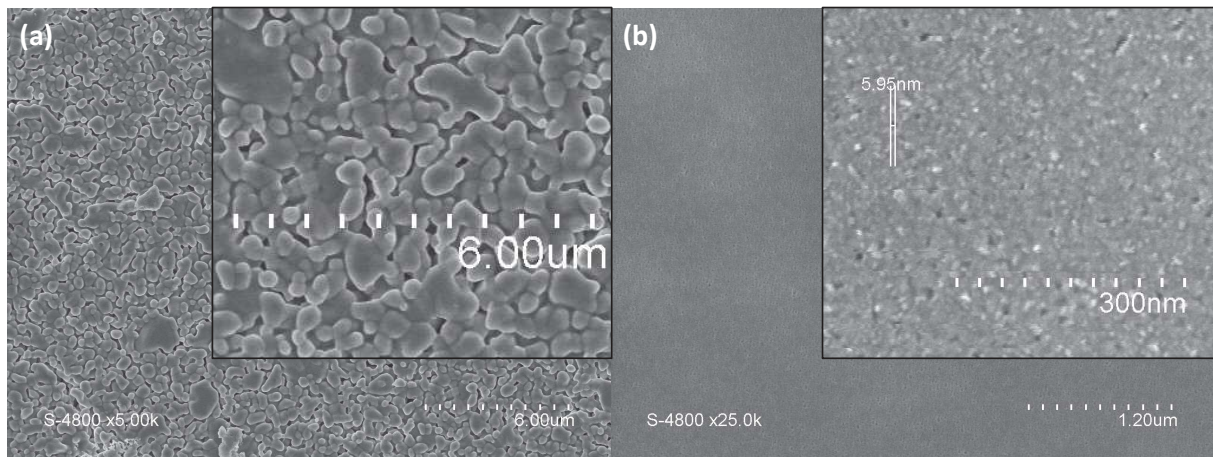


Figure V.11: Clichés MEB de la surface des supports Al_{0.2} revêtu des dépôts SiC_{10_0.66} (a) et SiBC_{0.1_10_0.66} (b)

Des différences notables apparaissent entre les deux dépôts. Alors que le dépôt **SiC_{10_0.66}** (Figure V.11 (a)) ne recouvre pas totalement le support macroporeux (la porosité de ce dernier est encore visible), le dépôt **SiBC_{0.1_10_0.66}** (Figure V.11 (b)) est homogène et offre un recouvrement total du support. On peut même distinguer à fort grossissement une forme de méso/macroporosité des dépôts.

En coupe transverse (Figure V.12), il apparaît qu'aucun dépôt **SiC_{10_0.66}** ne soit visible (a); il est plus probable que la formulation **BC1/AHPCS_{0.66}** se soit infiltrée dans la porosité du support.

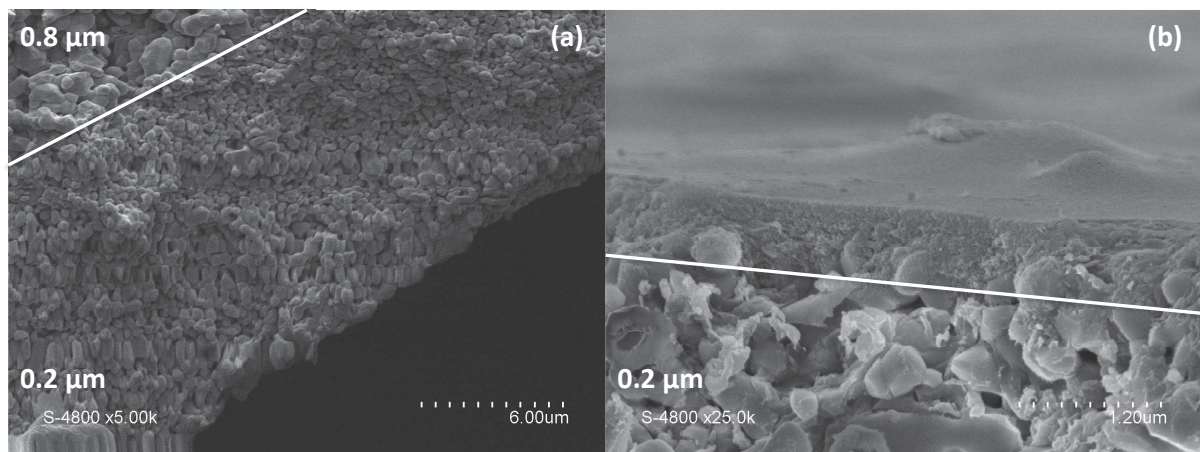


Figure V.12: Clichés MEB de la section des supports Al_{0.2} revêtu des dépôts SiC_{10_0.66} (a) et SiBC_{0.1_10_0.66} (b)

A l'opposé, un dépôt **SiBC_{0.1_10_0.66}** à partir de la formulation **BC1/AHPCSB_{0.1_0.66}** d'environ 400 nm d'épaisseur est observé sur le support macroporeux avec une très légère imprégnation de ce dernier (b).

II.2.3) Caractérisation des dépôts sur supports α -Al₂O₃-Influence du rapport massique

La morphologie des dépôts **SiBC0.1_10_0.3**, **SiBC0.1_10_0.5** et **SiBC0.1_10_0.66** a été étudiée par MEB (Figure V.13).

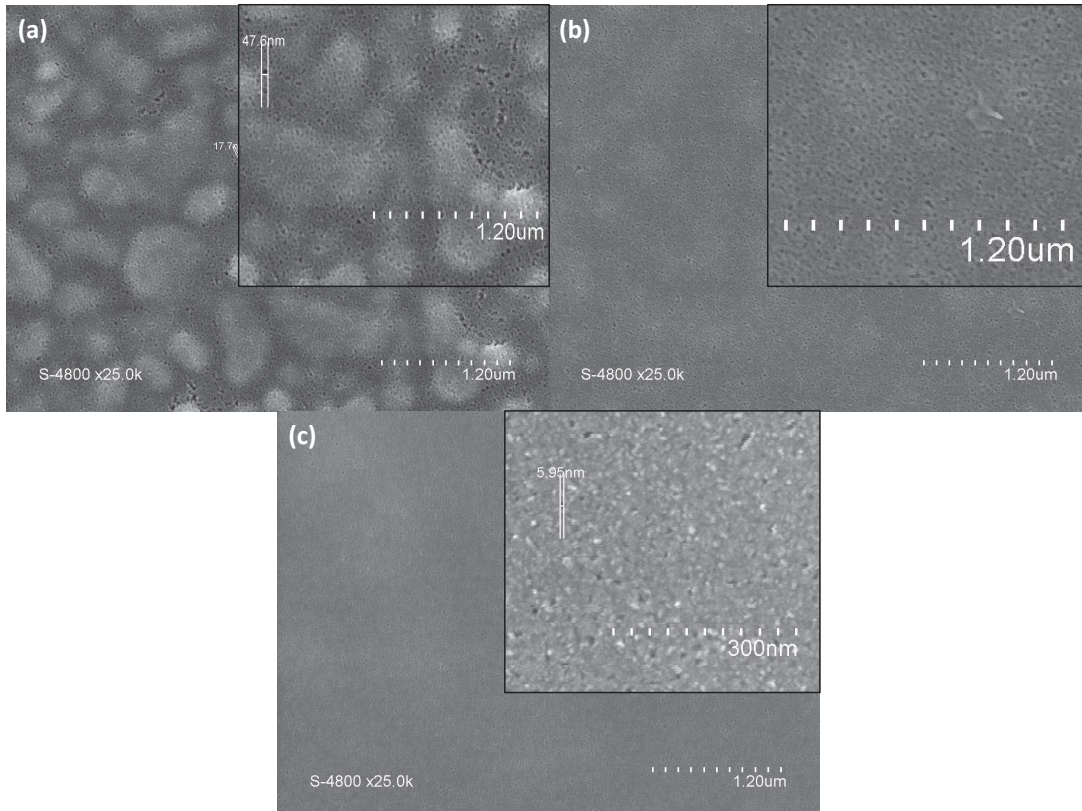


Figure V.13: Clichés MEB de la surface de tubes AlO₂ revêtus des dépôts **SiBC0.1_10_0.3 (a), **SiBC0.1_10_0.5** (b) et **SiBC0.1_10_0.66** (c)**

Le dépôt **SiBC0.1_10_0.3** est de type mésoporeux mais est de très faible épaisseur car la rugosité sous-jacente du substrat est encore très visible (Figure V.13 (a)). Le recouvrement est pratiquement total avec le dépôt **SiBC0.1_10_0.5** (Figure V.13 (b)) et comme nous l'avons vu précédemment, le dépôt **SiBC0.1_10_0.66** est homogène et recouvre la totalité de la structure interne du support macroporeux (Figure V.13 (c)).

L'analyse de la section transverse des supports revêtus (Figure V.14) par MEB met bien en évidence l'augmentation de l'épaisseur des dépôts avec l'augmentation de la fraction volumique de 160 à 400 nm. Par ailleurs, l'infiltration du support macroporeux par les différentes formulations est limitée; en particulier avec le dépôt **SiBC0.1_10_0.66** sans doute en raison d'une viscosité trop importante pour infiltrer les macropores mais adaptée pour réaliser un dépôt homogène.

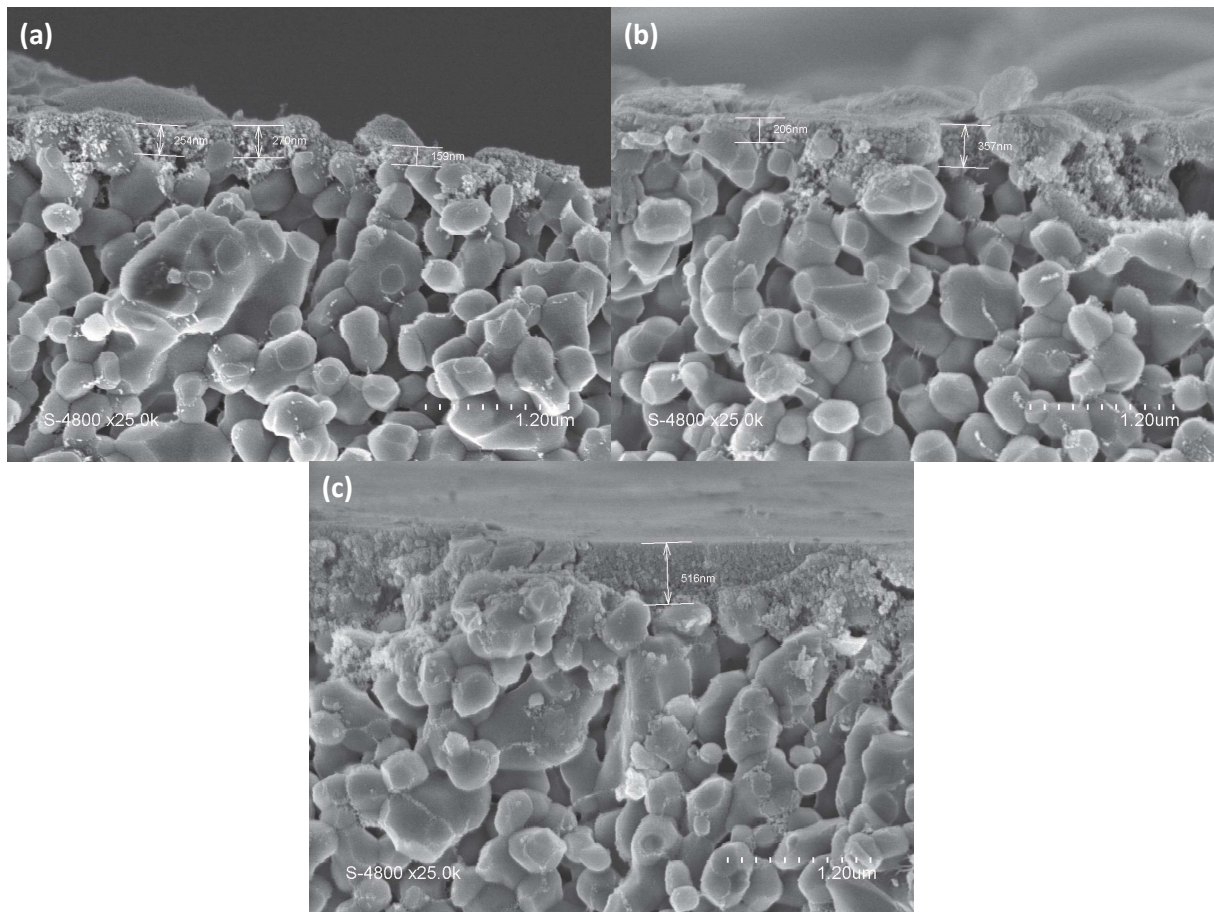


Figure V.14 : Clichés MEB de la section de tubes Al_{0.2} revêtus des dépôts SiBC_{0.3} (a), SiBC_{0.5} (b) et SiBC_{0.66} (c)

II.3) Conclusion

Des revêtements de carbure de silicium mésoporeux ont été élaborés par auto-assemblage et l'introduction par de deux types de copolymères à blocs avec l'AHPCS et l'AHPCSB0.1.

L'influence du type de polymère précéramique, AHPCS et AHPCSB0.1, sur la structure poreuse des poudres BC1/SiC_{10_0.66} et BC1/SiBC0.1_{10_0.66} a été étudiée. Le composé BC1/SiC_{10_0.66} présente ainsi une seule population de mésopores centrée sur 12,3 nm. L'introduction de bore dans le polymère précéramique modifie la mésoporosité après pyrolyse. Cette dernière, qui ne présentait qu'une seule population pour le SiC, est alors composée de pores de 3,2, 5,8 10 et 24 nm dans le matériau BC1/SiBC0.1_{10_0.66}. Cette différence peut s'expliquer par un degré de réticulation supérieur de l'AHPCSB0.1 et qui pourrait empêcher le copolymère bloc de se répartir de manière homogène dans la solution.

Les formulations BC1/AHPCS_{0.66} et BC1/AHPCSB0.1_{0.66} ont ensuite été déposées par le procédé de trempage-tirage sur des tubes en α -Al₂O₃ (Al_{0.2}) présentant un diamètre de pores de 0,2 μm. Les résultats sont également très différents à partir des deux polymères.

Aucun dépôt **BC1/SiC_10_0.66** n'est présent en surface du substrat à partir de la formulation **BC1/AHPCS_0.66** alors qu'un film mince **BC1/SiBC0.1_10_0.66** d'environ 400 nm est observé à partir de la formulation **BC1/AHPCSB0.1_0.66**. Cette différence est due à la plus grande viscosité du **BC1/AHPCSB0.1_0.66**.

Des dépôts **SiBC0.1_10_0.3**, **SiBC0.1_10_0.5** et **SiBC0.1_10_0.66** ont été réalisés afin d'étudier l'impact de la fraction massique du copolymère à blocs sur la morphologie du revêtement. Des revêtements de types mésoporeux présentant des morphologies similaires ont été déposés sur support macroporeux pour différentes compositions. Cependant les épaisseurs mesurées sont très différentes allant de 160 à 400 nm pour la composition **SiBC0.1_10_0.66**. Cette différence est principalement due à une teneur plus importante en polymère **AHPCSB0.1** dans la formulation **BC1/AHPCSB0.1_0.66**. En revanche, la viscosité diminue avec l'augmentation du rapport polymère précéramique:BC1 mais cette dernière reste suffisamment élevée pour permettre au polymère précéramique de ne pas infiltrer le support macroporeux. La meilleure formulation pour l'élaboration d'une couche mince intermédiaire en carbure de silicium est donc **BC1/AHPCSB0.1_0.66**. Cette étude s'inscrit dans le cadre de la thèse de Emanuelle Diz Acosta (thèse co-tutelle avec l'UFSC (Brésil)).

III) Elaboration et caractérisation du revêtement microporeux-membrane permsélective

Après avoir successivement démontré la faisabilité d'élaboration des supports macroporeux et des couches intermédiaires à base de carbure de silicium, nous nous consacrons ici à la préparation du revêtement microporeux, c'est-à-dire la membrane permsélective. Dans cette partie, nous utilisons les formulations préparées dans le chapitre III par mélange de l'AHPCS avec les nanodiamants (NDs) et les particules de bore (BPs) ainsi que les polyborocarbosilanes synthétisés dans le chapitre IV et utilisés précédemment pour préparer les supports macroporeux et couches intermédiaires mésoporeuses.

Toutefois, comme pour les couches mésoporeuses, les revêtements microporeux ont été réalisés sur des tubes α -Al₂O₃ fournis par la société Pall Exekia présentant une surface intérieure mésoporeuse (4 nm) pour étudier la faisabilité. Les revêtements préparés ont été réalisés par mono ou double revêtement d'une solution ou suspension contenant le polymère précéramique suivis d'une pyrolyse à 800°C sous argon.

III.1) Caractérisation des supports macro-/mésoporeux $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

III.1.1) Caractérisation du support macro-/mésoporeux $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ « Zr0.02 »

Des tubes en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ revêtus d'une couche de surface interne de zircone dont le diamètre des pores est de 20 nm (Zr0.02) ont été utilisés (Figure V.15) dans le cadre d'une étude préliminaire afin d'établir les paramètres optimaux pour le dépôt de composites NDs@SiC. Ces paramètres sont la quantité de NDs dispersés dans l'AHPCS et la concentration en NDs@AHPCS dans le toluène. Les clichés MEB du support Zr0.02 sont présents en Figure V.15.

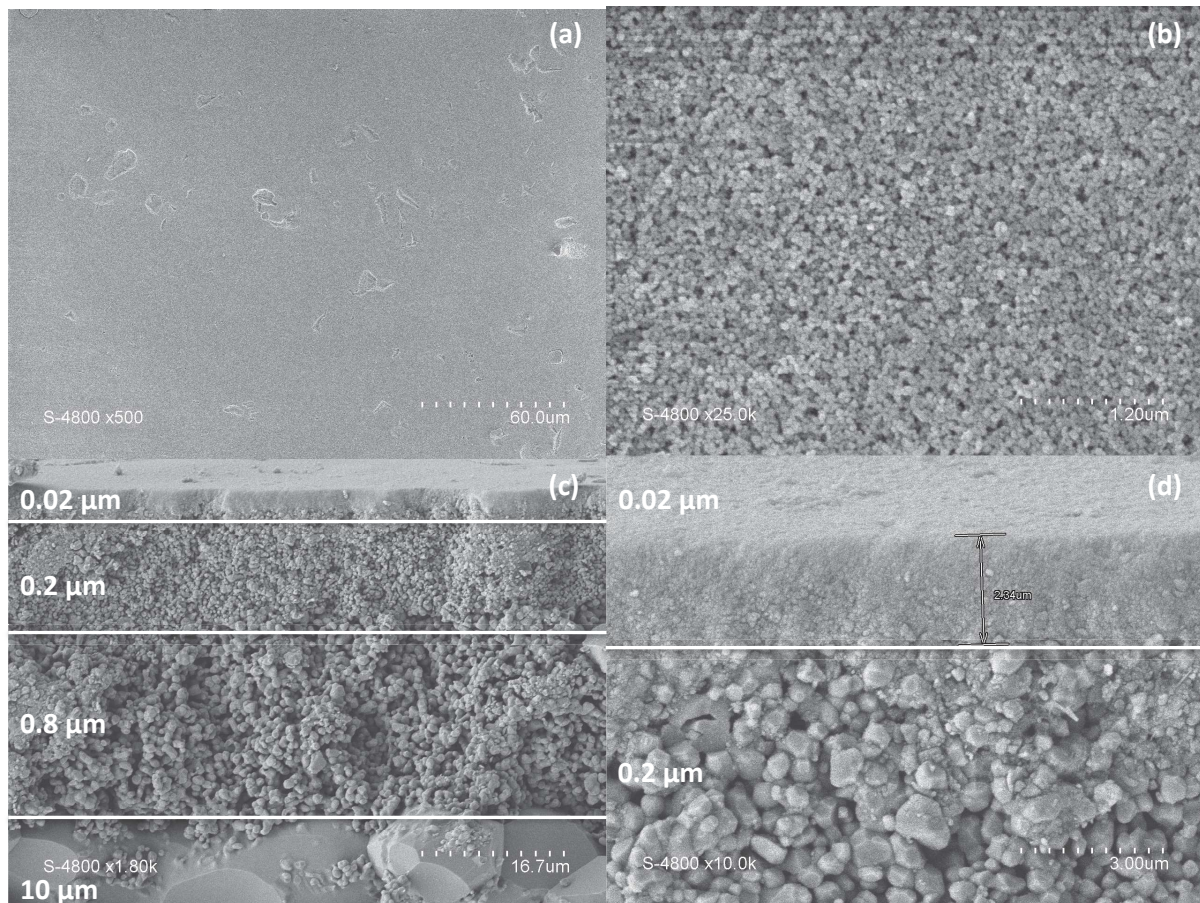


Figure V.15: Clichés MEB de la surface (a et b) et de la section (c et d) d'un support Zr0.02

Ces tubes présentent une structure « multicouches » similaire à celle des tubes Al0.2 (Figure V.10) (*i.e* matrice présentant des diamètres de pores de 10 μm et deux couches intermédiaires respectivement de 0,8 et 0,2 μm) mis à part la couche de surface. La strate en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est maintenant surmontée d'un film de zircone dont le diamètre des pores est de 0,02 μm et dont l'épaisseur est de 3 μm environ (Figure V.15 (a et b)). La surface est exempte de fissures ou

défauts majeurs et présente une rugosité (Figure V.15 (c et d)) plus faible que le support AlO.2.

III.1.2) Caractérisation du support macro-/mésoporeux α -Al₂O₃ « AlO.004 »

Dans un deuxième temps, des tubes présentant une couche mésoporeuse en α -Al₂O₃ ont été utilisés. Le diamètre des pores de la surface interne des tubes a été réduit de 0,02 à 0,004 μm afin de s'affranchir de tout phénomène d'infiltration du polymère précéramique au sein du substrat. Des supports présentant une couche de surface en γ -Al₂O₃ dont les diamètres des pores de surface similaires sont communément mentionnés dans la littérature^[17]. La différence notable réside dans le fait que, dans le cadre de cette étude, cette couche supérieure n'est pas en γ -Al₂O₃ mais α -Al₂O₃ comme le reste du support et ce pour des raisons de stabilité thermique et de contraintes mécaniques. En effet, la structure γ -Al₂O₃ n'est pas stable dans la gamme de température nécessaire à la conversion des polymères en céramique. Cette instabilité pourrait ajouter des contraintes mécaniques supplémentaires et conduire à la création de défauts majeurs dans le film mince déposé. Ici, la strate en α -Al₂O₃ est maintenant surmontée d'un film de α -Al₂O₃ dont le diamètre des pores est de 0,004 μm et dont l'épaisseur est de 2,5 μm environ (Figure V.16 (b)).

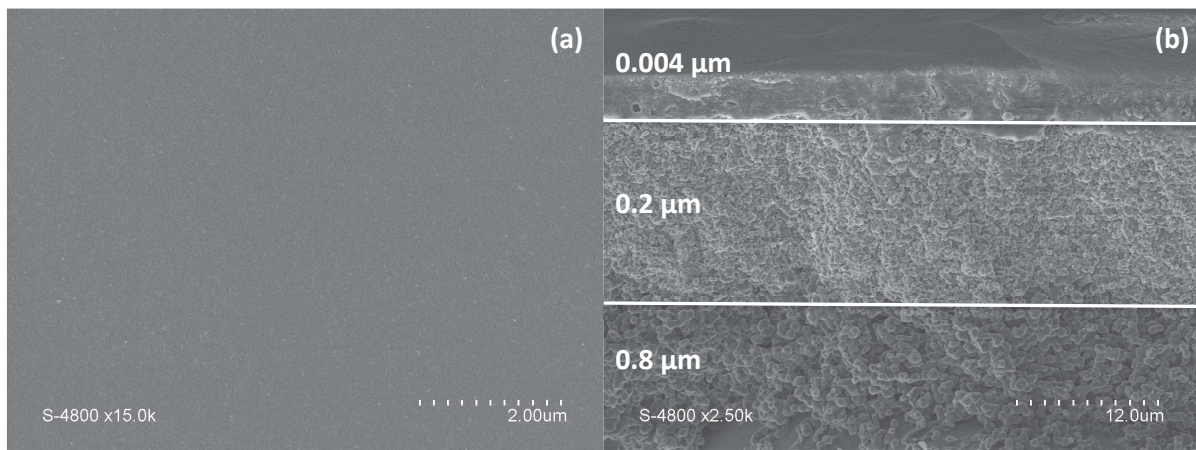


Figure V.16: Clichés MEB de la surface (a) et de la section (b) d'un support AlO.004

L'utilité d'une couche mésoporeuse présentant un faible diamètre des pores est clairement visible sur la Figure V.16 (a). La rugosité importante des couches intermédiaire est alors complètement compensée.

La courbe représentant l'évolution du volume poreux cumulé en fonction du diamètre des pores montre une augmentation continue de l'absorption de mercure avec la diminution du diamètre (Figure V.17 (a)).

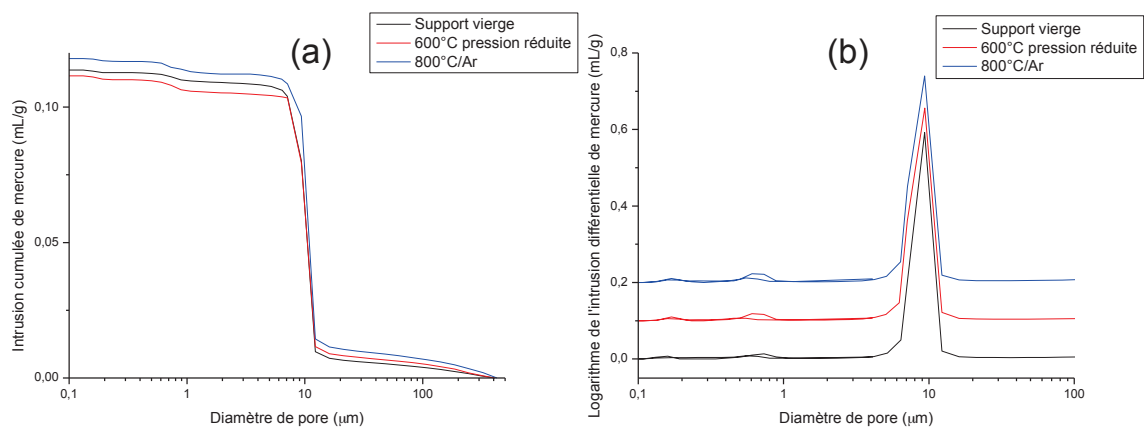


Figure V.17: Intrusions cumulée Evolution logarithmique de l'intrusion différentielle de mercure pour un substrat Al_{0.004} vierge, à 600°C sous pression réduite et à 800°C/Ar

Cette augmentation se fait de manière très brutale et correspond à une population de pores centrée autour des 9.37 μm. Ces diamètres de pores correspondent à ceux observés dans la matrice du tube. Deux autres domaines d'intrusion (Figure V.17 (a)) pour des diamètres de pores allant de 0.7 à 0.9 et 0.14 à 0.2 μm sont visibles. La structure du support observée par MEB est également confirmée par la courbe d'évolution de la fonction logarithmique de l'intrusion différentielle en fonction du diamètre des pores où les trois différentes tailles des pores sont bien visibles (Figure V.17 (b)). Les traitements thermiques de passivation (600°C sous pression réduite) et pyrolyse (800°C sous argon) n'ont aucune incidence sur la structure poreuse. Cette dernière est indirectement confirmée pour les supports Al_{0.2} et Zr_{0.02} car elle est identique pour les trois supports excepté la couche en zircone (0,02 μm) pour Zr_{0.02}.

La couche mésoporeuse observée par MEB et dont le diamètre donné des pores de 0,004 μm a été caractérisée par adsorption/désorption d'azote (Figure V.18). L'impact des traitements thermiques de passivation (Figure V.19) et de pyrolyse (Figure V.20) a également été étudié. L'isotherme d'adsorption d'azote mesuré pour le support Al_{0.004} est de type IV (Figure V.18 (a)). Il présente une augmentation très progressive de quantité adsorbée en fonction de la pression relative ainsi qu'un palier de saturation. Cette isotherme est obtenue pour des matériaux mésoporeux, confirmant bien les observations effectuées par MEB. La boucle d'hystérésis de type H2 est le signe d'une mésoporosité présentant une forte interconnectivité.

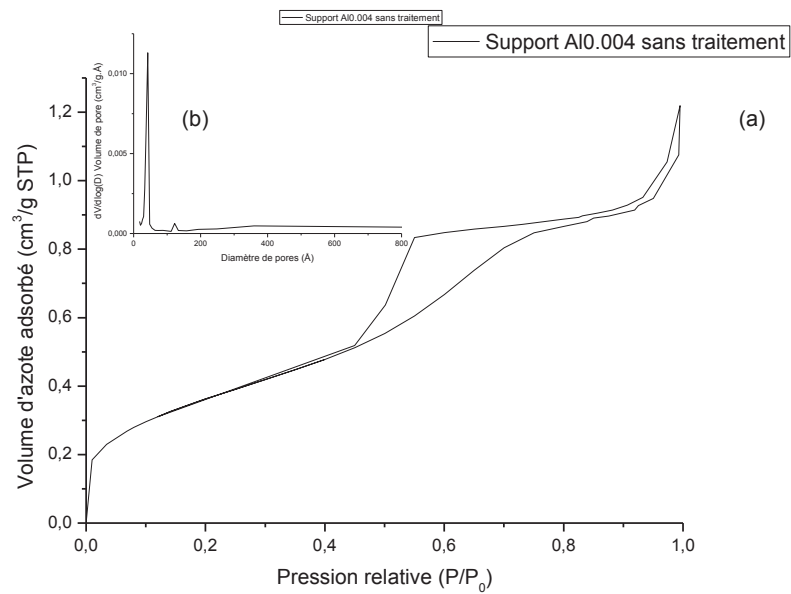


Figure V.18: Courbes d'adsorption/desorption d'azote (a), courbe BJH de désorption dV/dlog(D) du volume de pore d'un substrat AlO.004 sans traitement

L'analyse BJH confirme les observations réalisées par MEB ainsi que les données fournies par Pall Exekkia. Un pic très fin, visible pour un diamètre des pores de 4.3 nm, est le signe d'une porosité très homogène. Une deuxième population, dans de moindres proportions, est observable pour un diamètre des pores de 12.3 nm. Un isotherme d'adsorption présentant un profil similaire est observé pour le support ayant subi un traitement sous pression réduite à 600°C (Figure V.19 (a)).

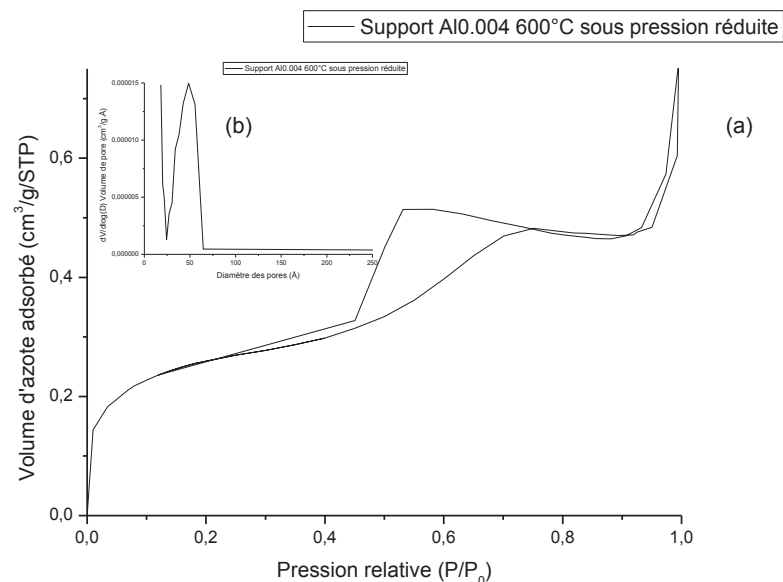


Figure V.19: Courbes d'adsorption/desorption d'azote (a), courbe BJH de désorption dV/dlog(D) du volume de pore d'un substrat AlO.004 traité sous pression réduite à 600°C

Le diamètre de pores mesuré par BJH (Figure V.20 (a)) (4.8 nm), est très proche de celui mesuré avant traitement sous pression réduite. Ce dernier n'a donc aucun impact sur la structure du support Al0.004.

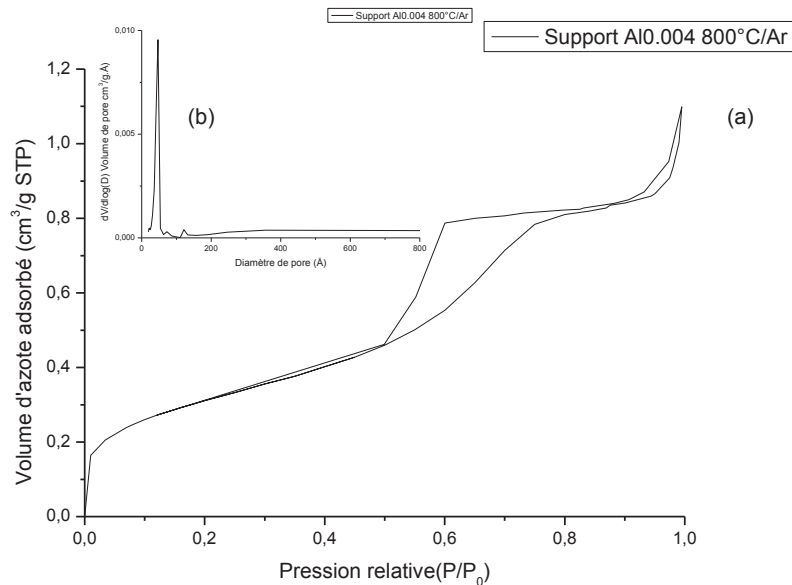


Figure V.20 : Courbes d'adsorption/désorption d'azote (a), courbe BJH de désorption dV/dlog(D) du volume de pore d'un substrat Al0.004 traité à 800°C/Ar

Le support traité à 800°C sous argon présente un isotherme d'adsorption (Figure V.20 (a)) dont le profil est similaire à ceux observés précédemment. L'analyse BJH confirme le fait que le traitement de pyrolyse (800°C/Ar) n'a aucun effet sur la structure de la couche de surface mésoporeuse (une seule population de diamètre de pores visible à 4.5 nm) (Figure V.20 (b)).

Ces diverses analyses structurales ont permis de caractériser les 3 types de macroposités ainsi que les diamètres des pores de la couche de surface mésoporeuse ainsi que sa stabilité en température.

III.2) Elaboration des membranes composites NDs@SiC sur support Zr0.02

II.2.1) Etude préliminaire : Elaboration de revêtements SiC

Les compositions utilisées seront notées AHPCSC avec C = pourcentage volumique d'AHPCS dans le solvant et conduiront au dénominations SiC_C_Y après pyrolyse à la température Y.

L'élaboration de revêtements en carbure de silicium par pyrolyse de l'AHPCS est très délicate principalement à cause du fort retrait volumique dû à la perte de masse lors de la conversion du polymère en céramique. Comme démontré dans le chapitre III, l'augmentation de la quantité de matière déposée en surface d'un support Zr0.02 entraîne inévitablement

Chapitre V : Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.

l'apparition de larges fissures voire même des délaminations. Cependant un revêtement qui n'est certes pas exempt de défauts a pu être élaboré à partir de la composition AHPCS10 (Figure V.21 (a)). L'augmentation de la concentration à 20% entraîne une délamination complète du revêtement (Figure V.21 (b)).

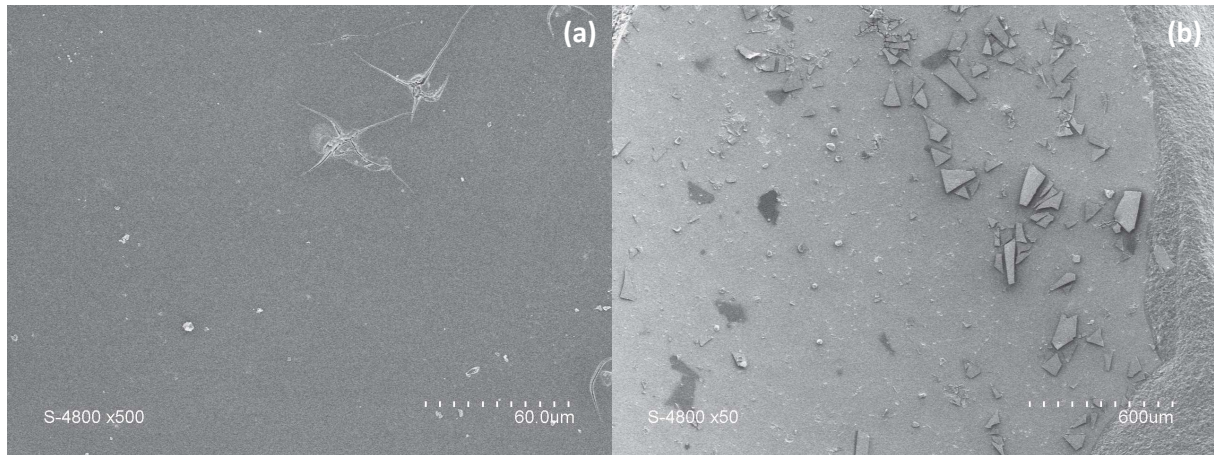


Figure V.21: Clichés MEB de revêtements (surface) de SiC_{10_8} (a) et SiC_{20_8} (b) sur substrat Zr0.02

Un revêtement SiC_{10_8} a également été réalisé sur des tubes A10.004 afin d'étudier l'impact du substrat sur le film mince élaboré. Les analyses MEB de la surface (Figure V.22 (a)) révèlent la présence de quelques défauts localisés dus au traitement sous pression réduite réalisé dans le four et surtout l'absence de fissures.

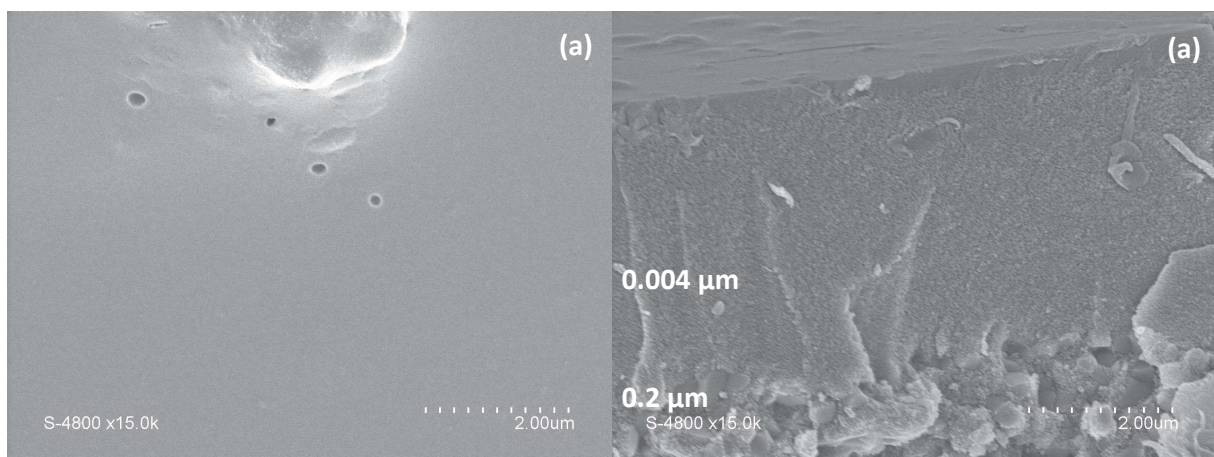


Figure V.22: Clichés MEB de revêtements de SiC_{10_8} (surface a) et SiC_{20_8} (section b) sur substrat A10.004

Les analyses MEB de la section (Figure V.22 b) permettent d'évaluer l'épaisseur du revêtement aux alentours des 200 nm.

La combinaison de l'utilisation de tubes Al0.004 et de la composition de dépôt AHPCS10 semble être une bonne base de départ pour l'élaboration de revêtements microporeux à base de SiC.

Ce caractère microporeux a été caractérisé pour un substrat Al0.004 ayant subi un double dépôt de SiC10_8-2 par la technique de nanoperm porométrie dont la courbe de fréquence des pores en fonction du diamètre se trouve en Figure V.23.

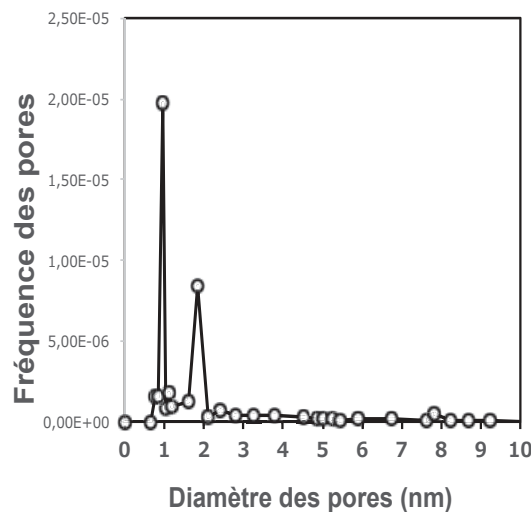


Figure V.23: Diamètres des pores déterminés par nanoperm porométrie pour un support Al0.004 revêtu par le dépôt SiC10_8-2

Un double dépôt a été effectué afin de s'assurer d'une présence maximale de matière. La présence de diamètres de pores de 0.95 et 1.85 nm confirme bien le caractère microporeux des revêtements SiC élaborés par la voie PDCs.

Afin d'augmenter les épaisseurs des revêtement, il est nécessaire de diminuer la perte de masse lors de la conversion en céramique. Pour cela deux approches ont été envisagées. Tout d'abord des revêtements composites à matrice SiC contenant des charges passives (nanodiamants) ou actives (particules de bore) ont été élaborés. Dans un deuxième temps le rendement céramique du polymère a été augmenté par réticulation chimique des chaînes par ajout de borane.

Pour étudier la faisabilité de tels revêtements, une étude sur les impacts des quantités de NDs dans l'AHPCS puis de NDs@AHPCS dans le solvant ont été réalisées par dépôt de composites NDs@SiC sur support Zr0.02.

Chapitre V : Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.

Les compositions réalisées seront donc notées **NDs@AHPCSX/X** avec X= pourcentage volumique de NDs dans l’AHPCS et 10= 10 % volumique de **NDs@AHPCS** dans le toluène.

Ces compositions deviendront après traitement thermique **NDs@SiCX/10_Y** avec Y= 8 pour 800°C et 10 pour 1000°C. L’élaboration de films minces de composites **NDs@SiC** se base sur les travaux précédemment réalisés dans le cadre de la mise de films minces (10% en volume de composite dans le solvant). La stabilité de suspensions allant jusqu’à 10% en volume de NDs dans l’AHPCS a déjà été démontrée. Elles sont donc adaptées à l’élaboration de films minces par dépôts en phase liquide. De plus, la bonne répartition des NDs dans la matrice SiC a été identifiée pour un composite **NDs@SiC5**. Toutefois, l’élaboration de revêtements microporeux nécessite des quantités de charges moins importantes dues à leur faible épaisseur (quelques centaines de nm contre 1 mm pour des pièces denses). Par conséquent, des suspensions contenant des concentrations plus faibles en NDs ont été réalisées. Les quantités introduites sont donc 0,5, 1 et 2,5 en volume de NDs dans l’AHPCS. Une plus haute concentration (10%) a été préparée à titre informatif afin de bien mettre en lumière l’effet d’une très grande quantité de charges sur la morphologie du revêtement. Une fois les paramètres optimaux établis, des revêtements sur substrat Al0.004 seront réalisés. Les revêtements ont tout d’abord été réalisés sur les supports macro-/mésoporeux (Zr0.02) (0.02 μm) en suivant la démarche décrite dans le chapitre II.

III.2.2) Elaboration des membranes composites NDs@SiC sur support Zr0.02

III.2.2.1) Influence de la concentration de NDs dans l’AHPCS

Des revêtements composites ont été élaborés avec des taux de NDs dans l’AHPCS de 0,5 (**NDs@AHPCS0.5/10**), 1 (**NDs@AHPCS1/10**), 2,5 (**NDs@AHPCS2.5/10**) et 10% (**NDs@AHPCS10/10**) en volume. La température de pyrolyse finale est de 800°C. Les images MEB de la Figure V.24 montrent clairement une augmentation de la rugosité des revêtements avec l’augmentation de la proportion en NDs dans l’AHPCS. Par ailleurs, les revêtements **NDs@SiC2.5/10_8** (Figure V.24 (c)) et **NDs@SiC10/10_8** (Figure V.24 (d)) sont particulièrement inhomogènes. De très nombreux agglomérats sont présents. Peu de défauts et fissures sont présents dans les revêtements.

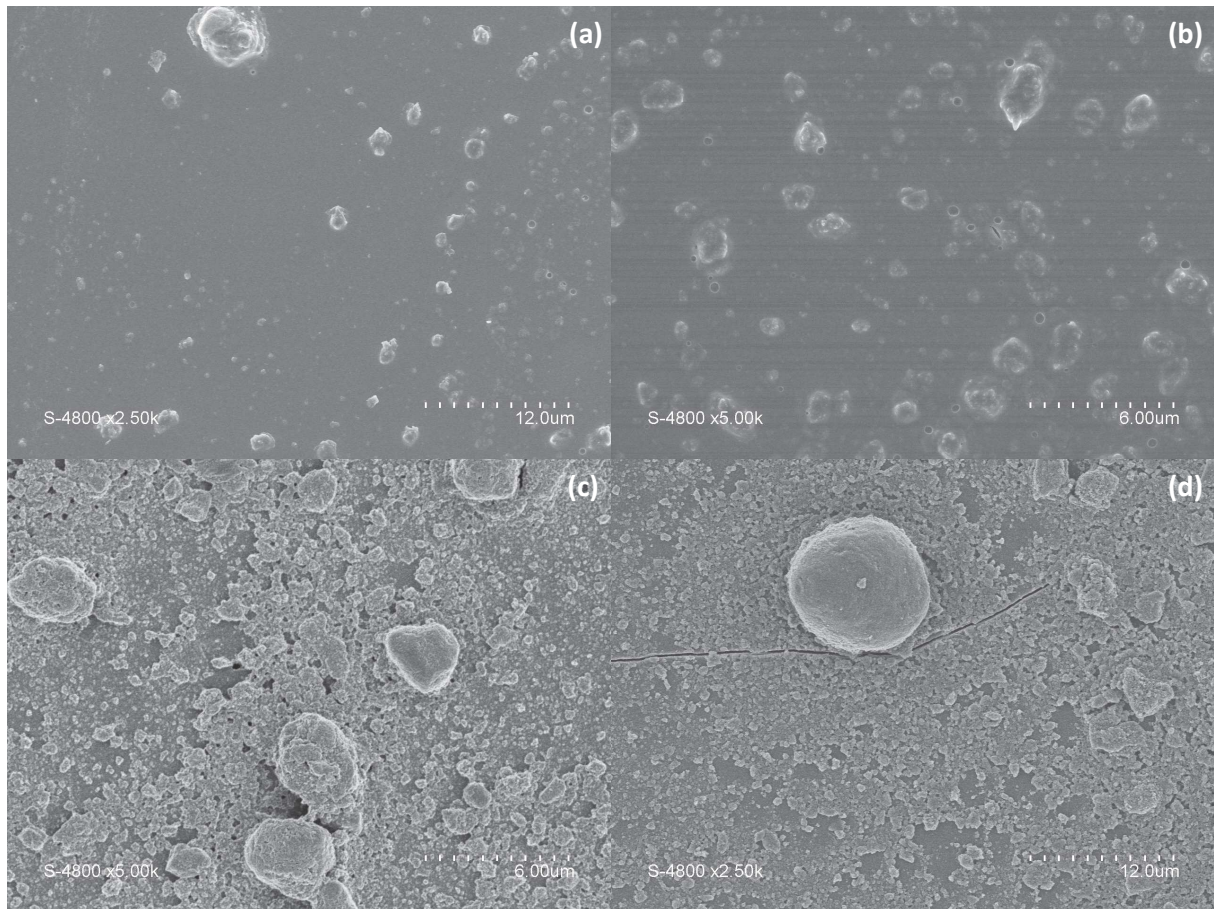


Figure V.24: Clichés MEB de revêtements (surface) de NDs@SiC0.5/10_10 (a), NDs@SiC1/10_10 (b) NDs@SiC2.5/10_10 (c) et NDs@SiC10/10_10 (d) sur substrat Zr0.02

L'analyse MEB des sections transverses (Figure V.25) confirme les premières observations faites sur la surface (Figure V.24). Les revêtements **NDs@SiC0.5/10_8** et **NDs@SiC1/10_8** présentent une épaisseur similaire d'environ 100 nm (Figure V.25 (a et b)) et sont exempts de défauts (Figure V.24 (a et b)). La texture observée pour les revêtements **NDs@SiC2.5_8** et **NDs@SiC10_8** (Figure V.25 c et d)) est totalement différente. La couche déposée est poreuse et les NDs sont clairement visibles sur la couche. Ce type de texture est inapproprié pour une application comme membrane perméselective aux gaz.

Dans ce contexte, nous avons sélectionné les revêtements obtenus à partir des formulations **NDs@AHPCS0.5** et **NDs@AHPCS1** pour une application comme membrane perméselective aux gaz.

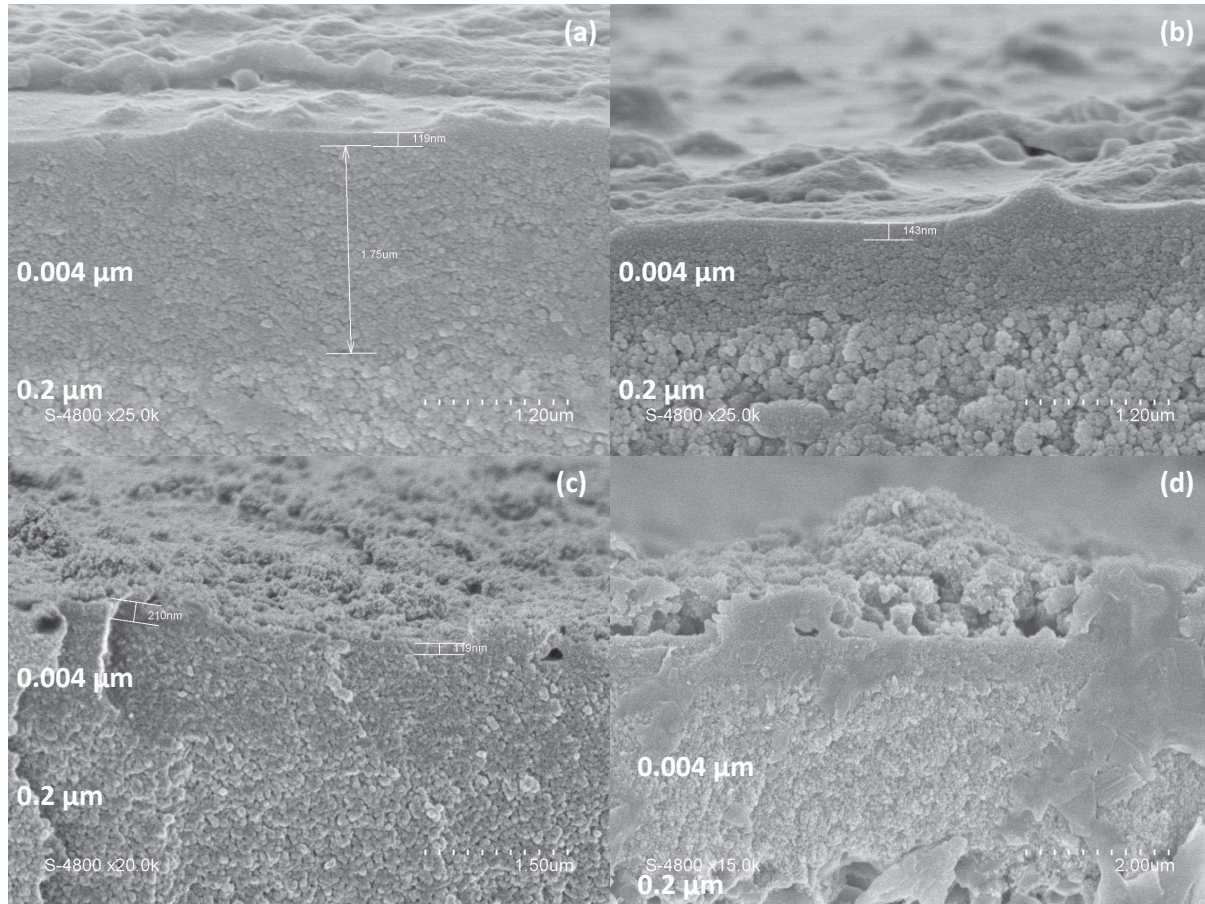


Figure V.25: Clichés MEB de revêtements (section) de NDs@SiC0.5/10_8 (a), NDs@SiC1/10_8 (b) NDs@SiC3/10_8 (c) et NDs@SiC10/10_8 (d) sur substrat Zr0.02

III.2.2.2) Influence de la concentration en NDs@AHPCS dans le toluène

Les revêtements ont été réalisés à partir de la formulation **NDs@AHPCS0.5** qui est introduite dans le toluène selon différentes concentrations (10, 20, 30% en volume) qui seront nommés **NDs@AHPCS0.5/10**, **NDs@AHPCS0.5/20**, **NDs@AHPCS0.5/30**. Il est observé que la proportion de défauts augmente en passant du revêtement **NDs@SiC0.5/10_8** (Figure V.26 (a)) au revêtement **NDs@SiC0.5/20_8** (Figure V.26 (b)) puis **NDs@SiC0.5/30_8** (Figure V.26 (c)) comme le montrent les images MEB de la Figure V.26. Des fissures sont particulièrement présentes dans le revêtement **NDs@SiC0.5/30_8** sans doute en raison de la forte concentration en polymère.

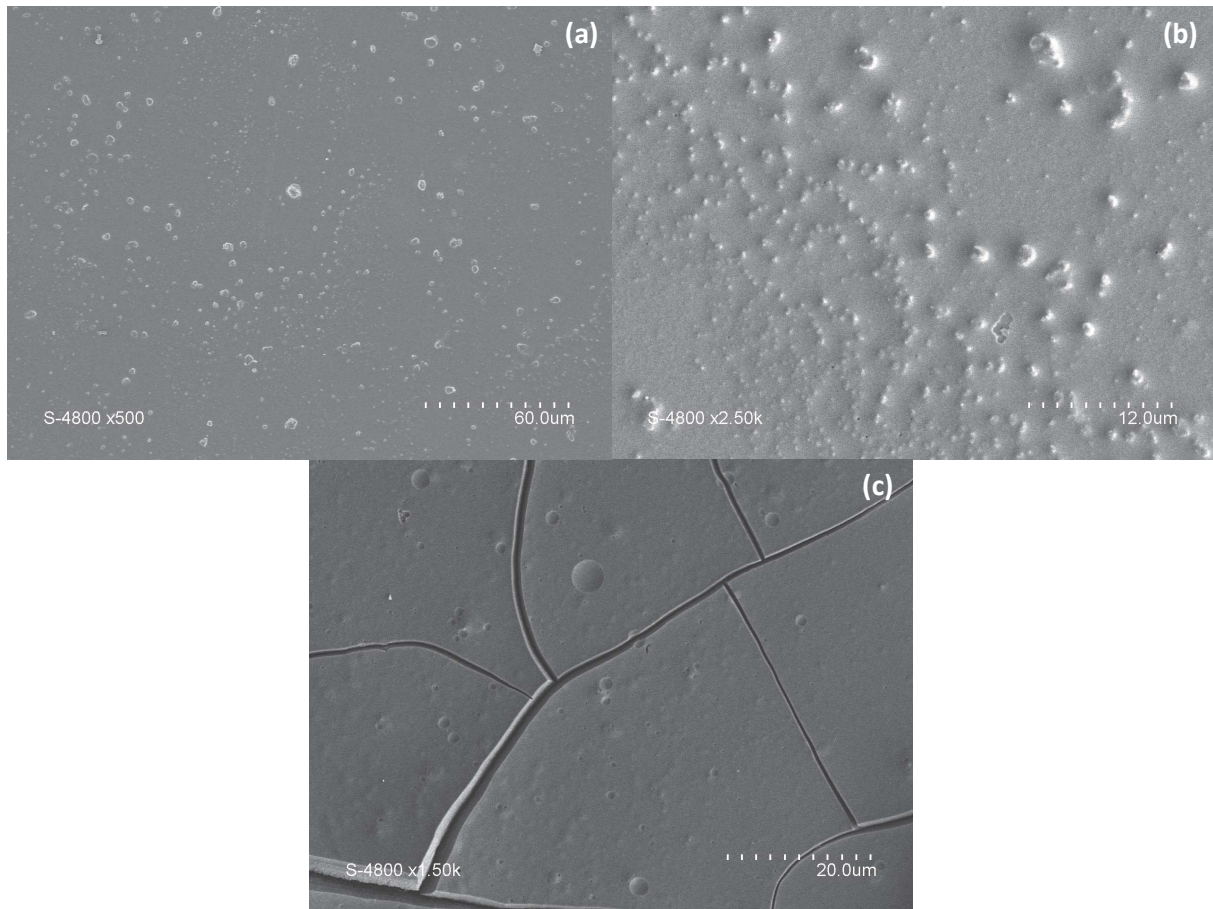


Figure V.26: Clichés MEB de revêtements (surface) de NDs@SiC0.5/10_8 (a), NDs@SiC0.5/20_8 (b) et NDs@SiC0.5/30_8 (c) sur substrat Zr0.02

Les observations MEB en section transverse confirment la très mauvaise qualité du revêtement **NDs@SiC0.5/30_8** (Figure V.27 (c)). Une délamination intervient à l'interface entre les couches intermédiaires du support. Aucune fissure ou délamination n'est observée pour les revêtements **NDs@SiC0.5/10_8** (Figure V.27 (a)) et **NDs@SiC0.5/20_8** (Figure V.27 (b)). Les épaisseurs de matière déposée sont respectivement de 100 et 800 nm. Le fait qu'aucunes fissures ne soient apparues laisse penser que les charges passives compensent de manière efficace le retrait volumique de l'AHPCS. Une légère infiltration du mélange **NDs@AHPCS0.5** est toutefois observée dans la couche mésoporeuse du support. Elle paraît logique compte tenu du diamètre de 20 nm des pores de la zircon.

Chapitre V : Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.

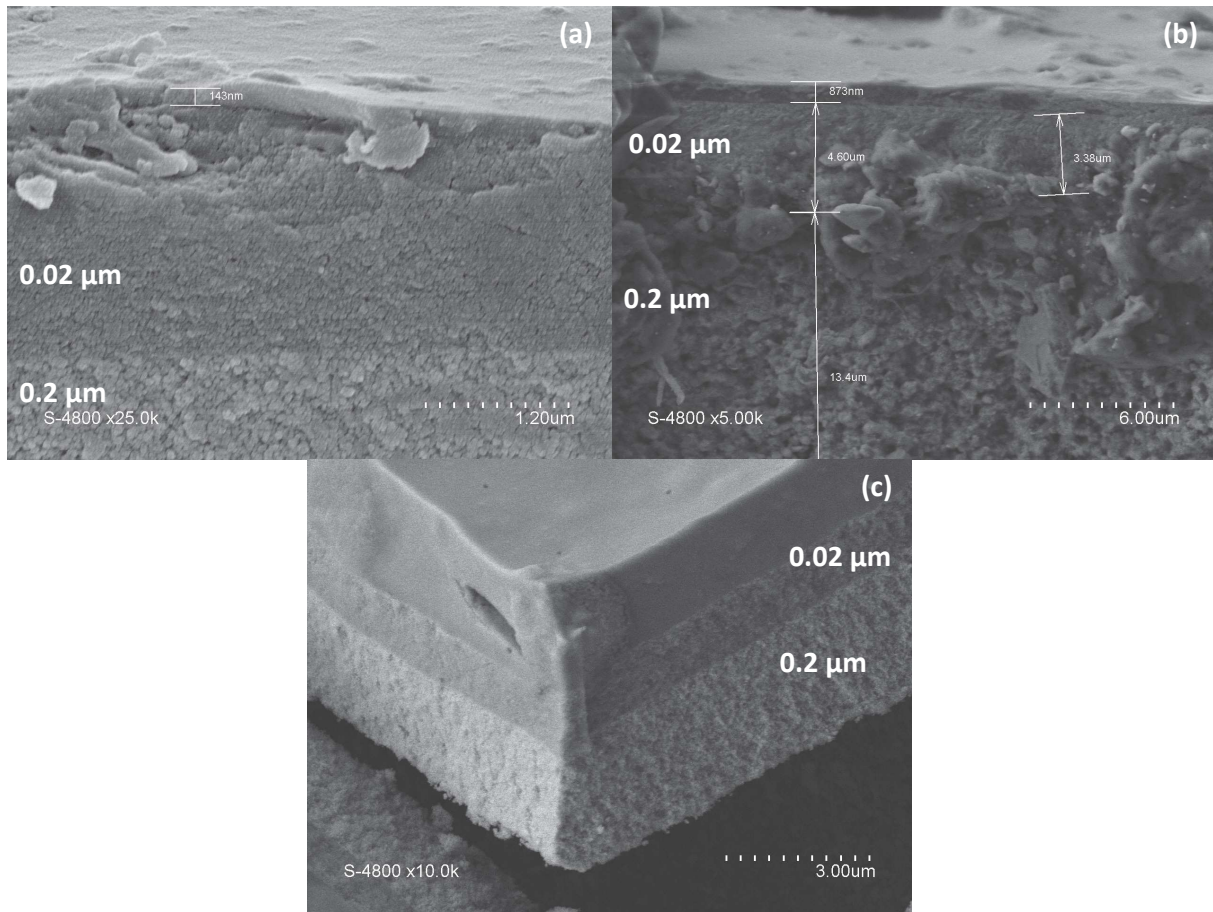


Figure V.27: Clichés MEB de revêtements (section) de NDs@SiC0.5/10_8 (a), NDs@SiC0.5/20_8 (b) et NDs@SiC0.5/30_8 (c) sur substrat Zr0.02

Une concentration du mélange NDs@AHPCS0.5 de 10% en volume (NDs@AHPCS0.5_10) permet par conséquent d'élaborer un revêtement homogène NDs@SiC0.5/10_8 et sans défauts apparents. Contrairement aux compositions utilisées dans le cadre de l'élaboration de pièces denses, il n'est pas avantageux d'introduire une grande proportion de NDs. La quantité limite à incorporer afin d'élaborer des revêtements homogènes et sans défaut est 10 fois moins importante.

Le support A0.004 sera utilisé dans la suite de cette étude afin de minimiser l'infiltration de polymère précéramique au sein de la porosité et pour minimiser les contraintes mécaniques lors de la pyrolyse. En effet, le support A10.004 est entièrement constitué d' α -Al₂O₃ contrairement au Zr0.02 présentant une couche de surface en zircone. La section suivante compare les formulations NDs@SiC précédemment étudiées avec les formulations BPs@SiC et les compositions SiBC.

III.3) Elaboration des membranes NDs@SiC, BPs@SiC SiBC sur support macro-/mesoporeux Al0.004

Des revêtements sur les tubes Al0.004 ont été réalisés à l'aide des formulations NDs@AHPCS0.5/10 précédemment étudiées mais également, à titre de comparaison les compositions AHPCSB0.1/10 et formulations BPs@AHPCS10/10 qui seront nommées NDs@SiC0.5_8, SiBC0.1_8 et BPs@SiC10_8 après une pyrolyse sous argon à 800°C.

La composition BPs@AHPCS10/10 a été choisie afin de présenter un taux de bore introduit similaire à l'AHPCSB0.1/10. En effet pour ces deux compositions, 0.1 mole de bore est introduite par mole d'AHPCS. Des mono et des doubles revêtements pour les différentes compositions ont été réalisés suivant les procédures décrites dans le chapitre II. Au regard des résultats obtenus pour des dépôts d'AHPCS et de NDs@AHPCS, le ratio volumique en composite ou polymère précéramique a été fixé à 10%vol et n'a pas été modifié.

III.3.1) Monorevêtements

L'analyse des clichés MEB des surfaces (Figure V.28) montre clairement que les revêtements réalisés NDs@SiC0.5_8 (a), SiBC0.1_8 (b) et BPs@SiC10_8 (c) sont exempts de fissures et de défauts majeurs.

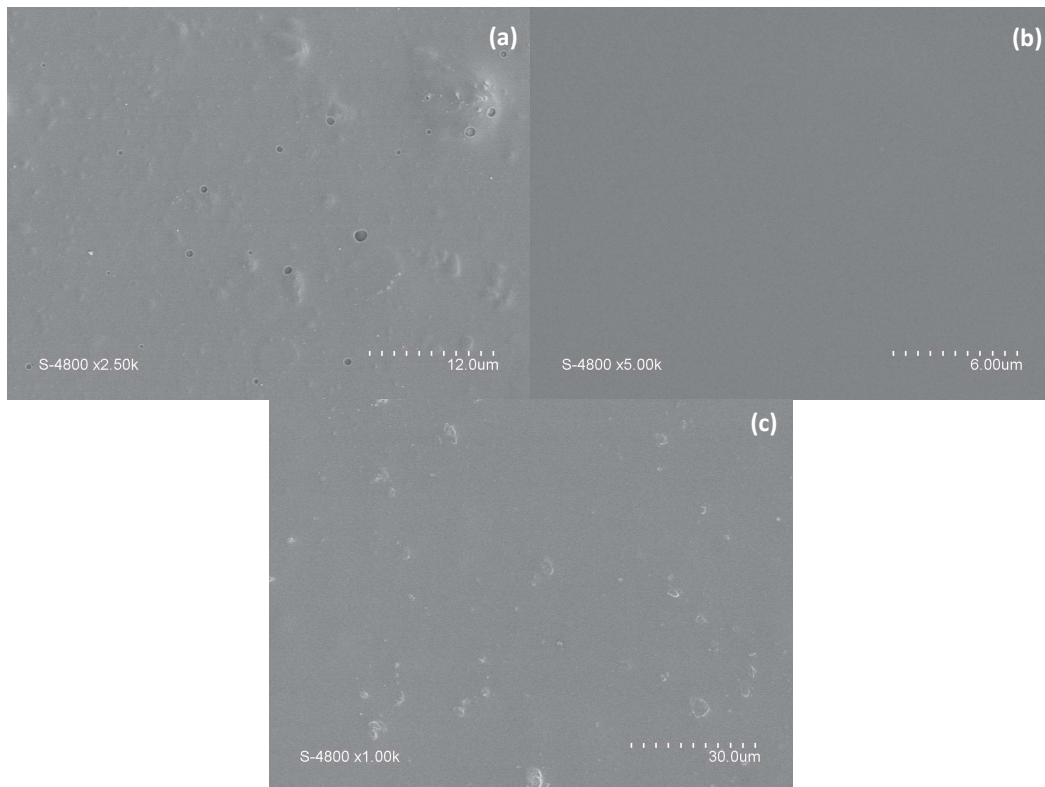


Figure V.28: Clichés MEB de revêtements (surface) pour les composés NDs@SiC0.5_8 (a), SiBC0.1_8 (b) et BPs@SiC10_8 (c) sur substrat Al0.004

Chapitre V : Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.

Les revêtements **NDs@SiC0.5_8** (a), **BPs@SiC10_8** (c) présentent une rugosité plus élevée que les films minces **SiBC0.1_8** (b). Ce phénomène est probablement dû à la dispersion de charges au sein du polymère précéramique. Des défauts sont présents sur les surfaces des composés **SiBC0.1_8** (b) dus à l'évaporation de solvant résiduel lors du traitement sous pression réduite dans le four. Cependant, le revêtement **SiBC0.1_8** (c) ne présente aucune aspérités ni défauts. Ce meilleur état de surface est dû à l'utilisation d'une solution polymère/solvant et non d'une suspension charges@polymère/solvant ainsi qu'au rendement céramique très supérieur de l'**AHPCSB0.1** par rapport à l'**AHPCS**.

L'analyse MEB des sections (Figure V.29) des revêtements **NDs@SiC0.5_8** (a), **SiBC0.1_8** (b) et **BPs@SiC10_8** (c) réalisés sur support **Al0.004** montre que l'infiltration de polymère précéramique ou de composite au sein de la structure est quasiment nulle.

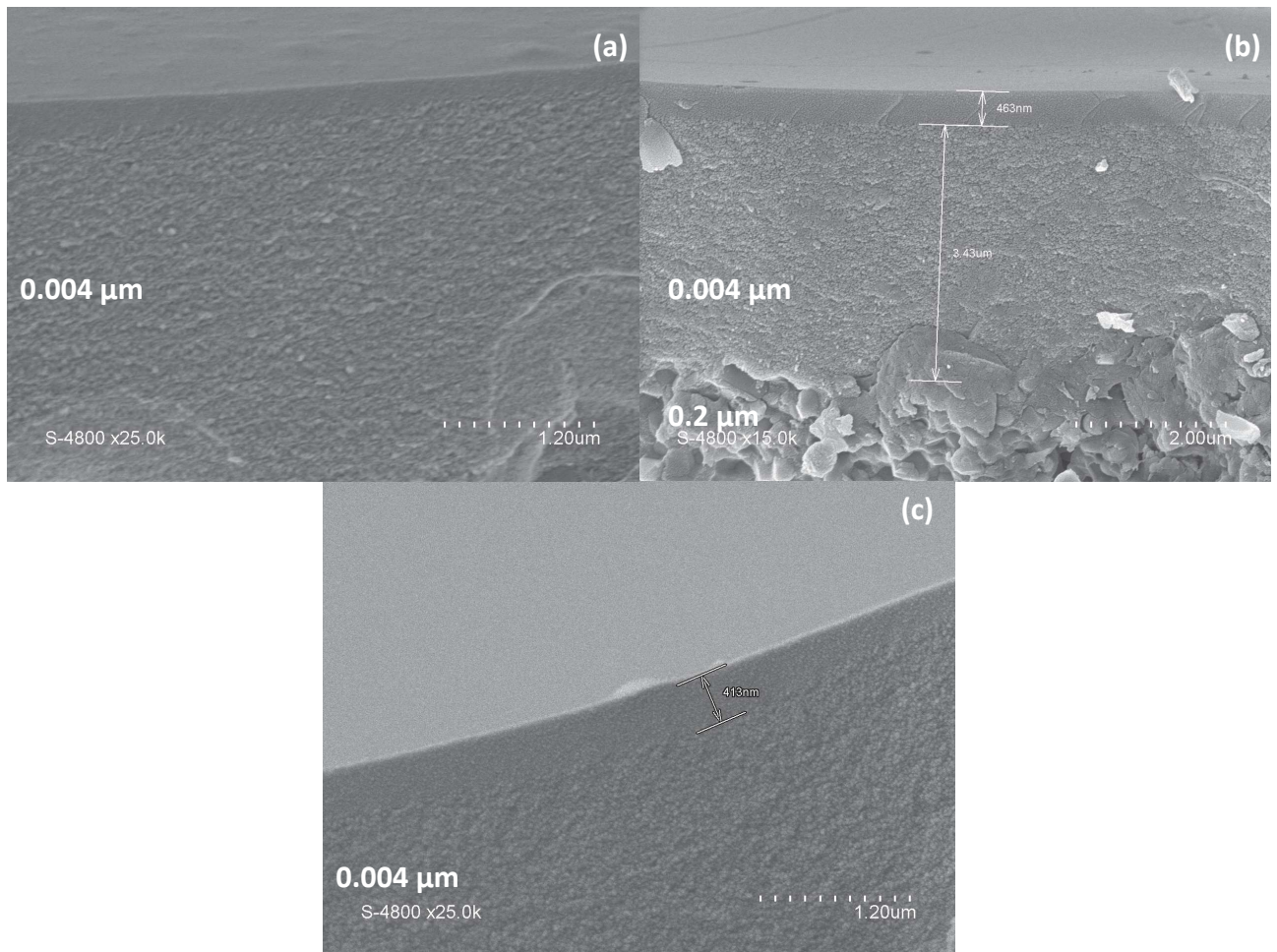


Figure V.29: Clichés MEB de revêtements (section) pour les composés NDs@SiC0.5_8 (a), SiBC0.1_8 (b) et BPs@SiC10_8 (c) sur Al0.004

L'épaisseur des revêtements **NDs@SiC0.5_8** (a) est de 230 nm alors qu'elles sont de 400 nm pour les compositions **SiBC0.1_8** (b) et **BPs@SiC10_8** (c). Un retrait volumique limité explique cette épaisseur plus importante pour les échantillons **SiBC0.1_8** (b) et **BPs@SiC10_8** (a). L'insertion de bore (au niveau moléculaire ou par dispersion de charges actives) permet un gain notable en terme d'épaisseur en comparaison avec les matériaux **SiC_0.8** (vu auparavant) et **NDs@SiC0.5_8**. Cette augmentation du rendement céramique permet également de réduire le retrait volumique et donc permettre l'élaboration d'une surface sans défauts. La rugosité de surface a été éliminée par l'emploi du polymère **AHPCSB0.1**. L'élaboration de revêtement grâce au polyborocarbosilane **AHPCSB0.1** permet donc de combiner de hauts rendements céramiques tout en s'affranchissant des problèmes de répartition des charges inhérents à la dispersion de particules solides. Ce polymère va donc être déposé sur la couche mésoporeuse élaborée dans la partie précédente.

III.3.2) Revêtement d'un film mince microporeux **AHPCSB0.1/10** sur une couche mésoporeuse intermédiaire de **BC1/AHPCSB0.1_0.66**

Un film mince mésoporeux **SiBC0.1_10_0.66** a tout d'abord été élaboré sur un support de type Al0.2 à l'aide de la composition **BC1/AHPCSB0.1_0.66**. Sur ce dernier, un revêtement **SiBC0.1_8** à partir du polymère **AHPCSB0.1** a été réalisé. L'analyse du cliché MEB de la surface (Figure V.30 (a)) révèle que la surface de la couche **SiBC0.1_10_0.66** est entièrement revêtue du revêtement **SiBC0.1_8**. De plus la surface est exempte de fissure ou autre défaut et ne présente aucune rugosité (résultats similaires à ceux obtenus pour un revêtement **SiBC0.1_8** sur support Al0.004 (Figure V.28 (c)).

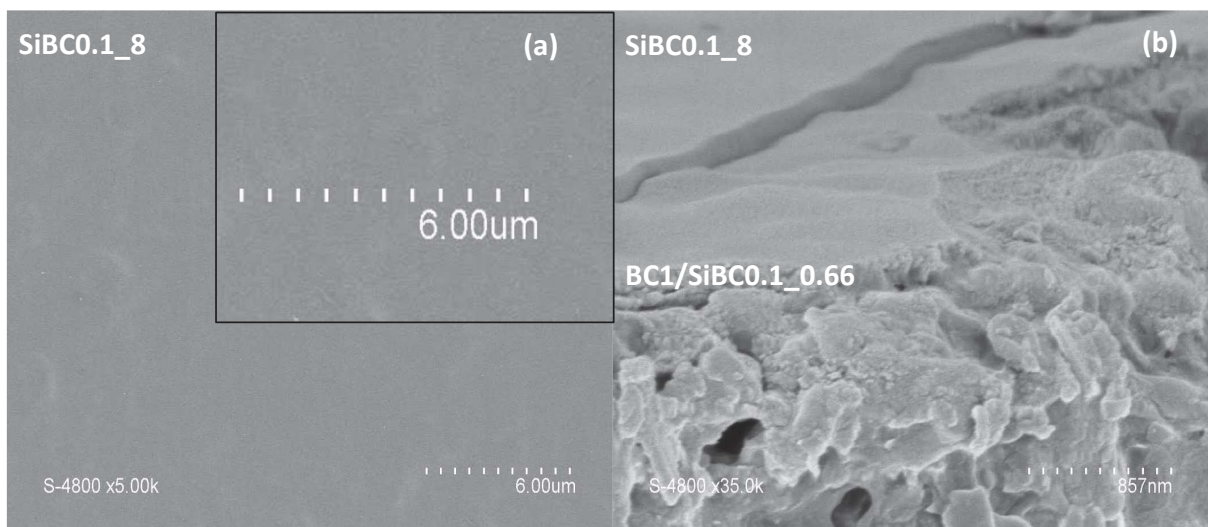


Figure V.30: Clichés MEB de la surface et de la section d'un film mince **SiBC0.1_10_0.66 mésoporeux revêtu par un dépôt **SiBC0.1_8** microporeux sur Al0.2**

L'analyse du cliché MEB de la section transverse (Figure V.30 (b)) met bien en évidence la présence de deux revêtements **BC1/SiBC0.1_0.66** et **SiBC0.1_8**. En revanche l'épaisseur du revêtement **SiBC0.1_8** est de l'ordre de la centaine de nanomètre alors qu'elle était de 400 nm lorsque le film mince était déposé sur un substrat Al0.004 (Figure V.29 (c)). Cette différence est due à l'infiltration de la composition **AHPCSB0.1/10** au sein de la structure du support. De plus amples études seront nécessaires afin de s'affranchir de cette contrainte.

III.4) Performance et caractérisations de la porosité des membranes microporeuses

Afin d'étudier la structure poreuse des revêtements **NDs@SiC0.5_8**, **BPs@SiC10_8** et **SiBC0.1_8**, des mesures par adsorption/désorption d'azote ont été réalisées. Ces mesures ont été complétées par des mesures de perméation gazeuse à l'aide de gaz purs et de caractérisation des micropores pour les matériaux **SiC_8**, **SiBC0.1_8** et **BPs@SiC10_8**.

III.4.1) Analyses structurelles

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les revêtements **NDs@SiC0.5_8** (Figure V.31(a)), **SiBC0.1_8** (b) et **BPs@SiC10_8** (c) ainsi que pour le support Al0.004 (d) se trouvent en Figure V.31.

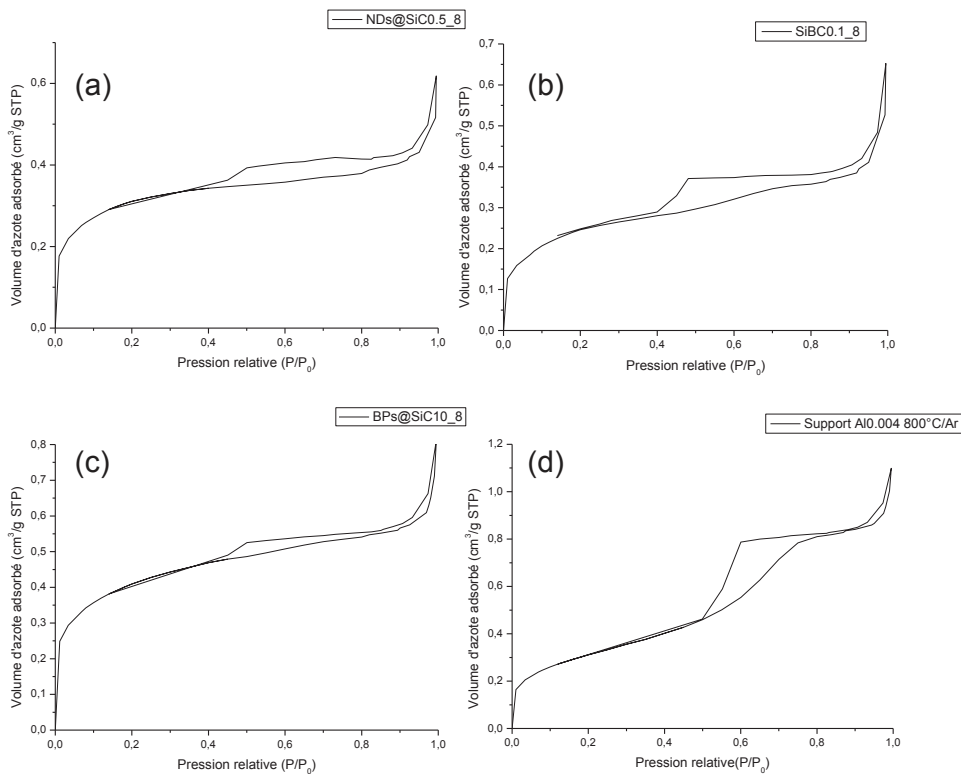


Figure V.31: Courbes d'adsorption/désorption d'azote de revêtements NDs@SiC0.5_8 (a), SiBC0.1_8 (b) et BPs@SiC10_8 (c) et un support Al0.004_8 (d)

Chapitre V : Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.

Le palier de saturation ainsi que l'augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative de l'isotherme du support Al0.004 (a) indique un type IV caractéristique de la présence de mésopores (film de surface 4 nm).

L'allure des isothermes est similaire pour les compositions **NDs@SiC0.5_8** (a), **SiBC0.1_8** (b) et **BPs@SiC10_8** (c). Les isothermes des substrats revêtus présente un caractère de type IV moins marqué que le support uniquement pyrolysé à 800°C. Ce phénomène pourrait être lié à un remplissage de la couche supérieure du substrat par les polymères précéramiques ou composites mais aucun signe d'infiltration n'a été décelé par MEB.

L'isotherme du support Al0.004 présente une boucle d'hystérésis de type H2 caractéristique d'une mésoporosité présentant une forte interconnectivité. Les isothermes des revêtements **NDs@SiC0.5_8** (a), **SiBC0.1_8** (b) et **BPs@SiC10_8** (c) présentent une boucle d'hystérésis qui s'éloigne du type H2 pour se rapprocher d'un type H4 caractéristique des adsorbants microporeux.

Les mesures effectuées par BET (Tableau V.4) permettent de mettre en évidence la légère diminution du diamètre moyen des pores lorsque le substrat est revêtu. La plus faible valeur est obtenue pour la composition **NDs@SiC0.5_8**.

Matériaux	Surface BET (m ² /g)	Volume de pore (cm ³ /g)	Diamètre de pore (nm)
Support Al 0.004_8	1.14	0.001635	6.2
NDs@SiC0.5_8	1.24	0.00048	4.89
BPs@SiC10_8	1.47	0.0008	5.48
SiBC0.1_8	0.9148	0.00062	5.55

Tableau V.4: Mesures BET pour les revêtements NDs@SiC0.5_8, BPs@SiC10_8, SiBC0.1_8 et le support Al0.004_8

Cette diminution peut être due à l'infiltration de polymère précéramique au sein du substrat ou, plus probablement, d'une contribution de micropores absent dans le substrat.

Afin de mettre en évidence le caractère microporeux des revêtements **SiBC0.1_8** (a) et **BPs@SiC10_8** (b), des analyses par nanoperm porométrie^[18,19] ont été réalisées sur des substrats Al0.004 ayant subi deux cycles de dépôt afin de s'assurer d'une présence maximale de matière.

Les diamètres de pores mesurés pour le revêtement **SiBC0.1_8** (Figure V.32 (b)) varient de 1,04 à 1,85 nm. Ces mesures confirment le caractère microporeux des revêtements préparés. Ces mêmes caractérisations ont été menées sur un substrat revêtu de **BPs@SiC10_8** (Figure

V.32 (a). Les résultats sont sensiblement similaires à ceux obtenus pour le revêtement **SiBC0.1_8**. La présence de diamètres de pores de 0,95 et 1,85 nm confirme également le caractère microporeux du revêtement.

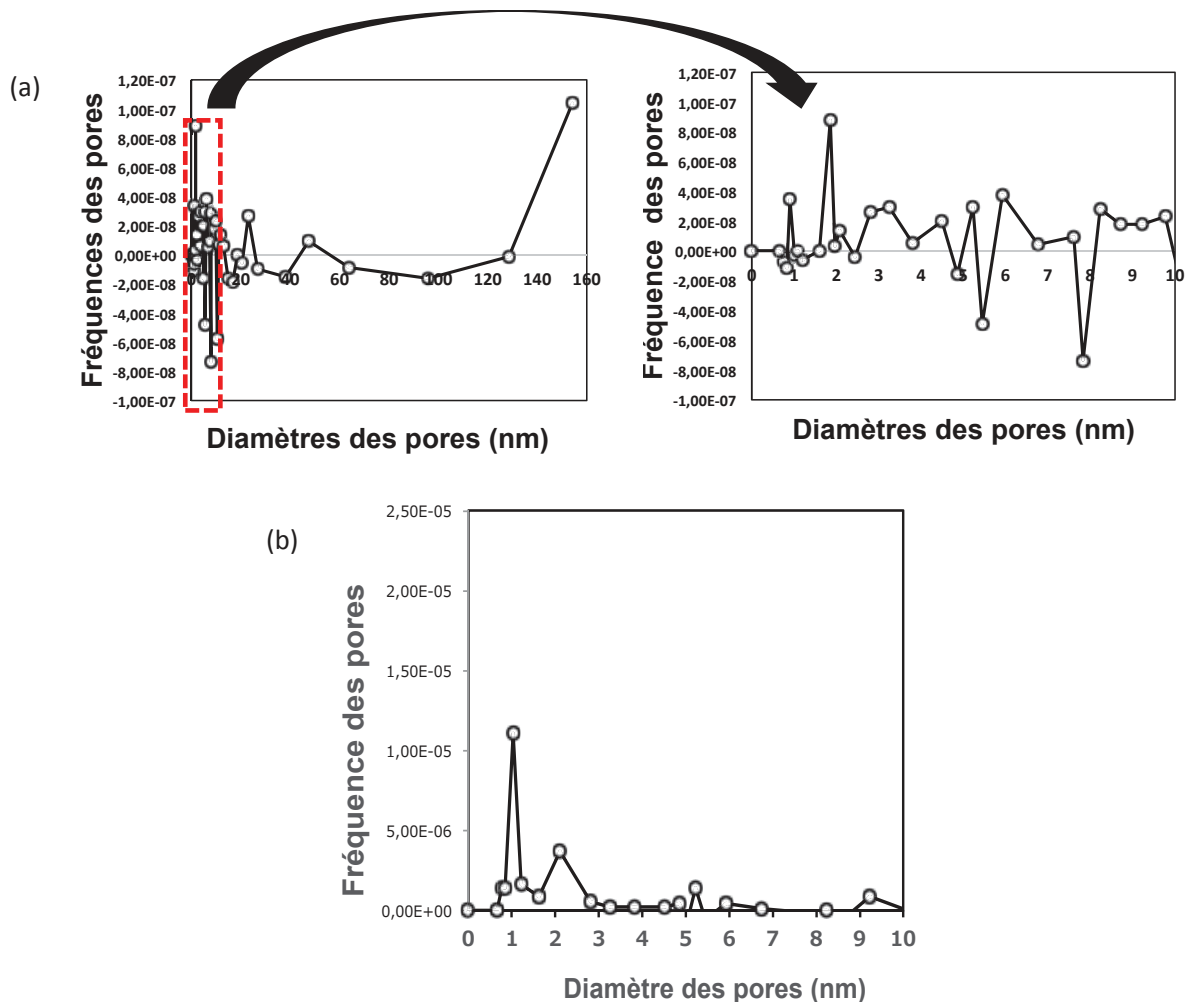


Figure V.32 : Diamètres de pores déterminés par nanoporométrie pour un support revêtu par un dépôt BP@SiC10_8-2 (a) SiBC0.1_8-2 (b)

En revanche des tailles de pores de 10, 25 et 40 nm sont présentes pouvant être le signe de la présence de légers défauts.

III.4.2) Analyse des performances des membranes

Les tests de perméations ont été réalisés sur les supports **SiBC0.1_8** et **BP@SiC10_8** ayant subi deux cycles de revêtements (Figure V.33). Les résultats ont été comparés à ceux des membranes **SiC_8** obtenues par dépôts de l'AHPCS en 2 cycles. Ces analyses ont été

réalisées pour des températures de 25, 100, 300 et 500°C et à l'aide de gaz purs (azote, dioxyde de carbone, hélium et hydrogène).

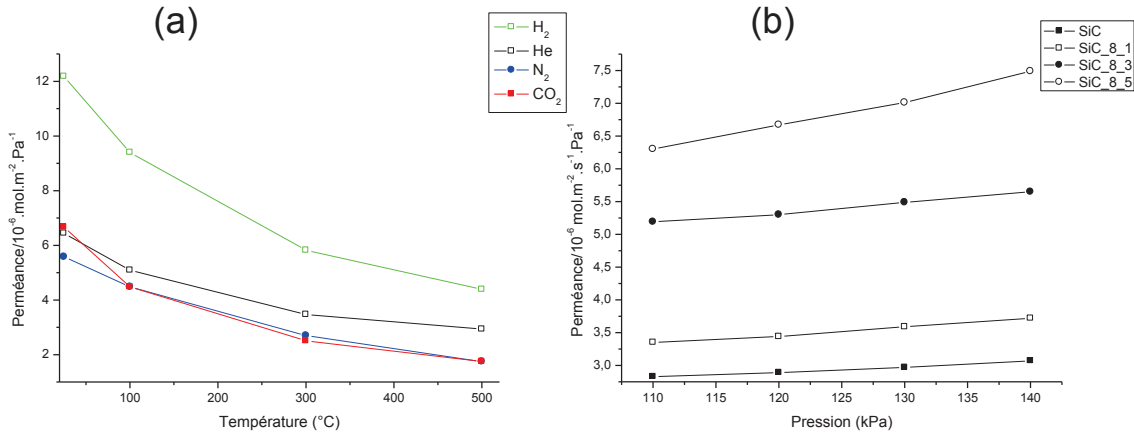


Figure V.33: Perméances d'une membrane SiC_8 à différentes températures et gaz (a). Evolution de la perméance pour diverses pressions à l'hélium (b)

Des perméances allant de $12,18 \cdot 10^{-6}$ pour 25°C à $4,39 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ à 500°C ont été mesurées pour l'hydrogène sur un tube Al0.004 revêtu de SiC_8 (Figure V.33). Ces valeurs sont élevées pour des supports ayant subi deux revêtements. Les courbes des perméances en fonction de la température pour les différents gaz (a) suivent la même tendance. La diminution régulière de ces valeurs avec l'augmentation de la température laisse à penser à un transport de type Knudsen. Le fait que ce mécanisme régit le transport du gaz au sein de la membrane suggère la présence de macrodéfauts ou fissures au sein de la couche active.

L'augmentation de la perméance avec la pression appliquée (b) semble indiquer la présence du mécanisme de flux visqueux. Les valeurs des coefficients directeurs (perméance en fonction de la température) plus importants à 25 et 100°C indiquent que ce type de transport est prédominant à basse température et que la diffusion Knudsen intervient à haute température.

Les valeurs de perméances à l'hydrogène pour un double revêtement **SiBC0.1_8-2** sont comprises entre $3,11 \cdot 10^{-5}$ (25°C) et $1,54 \cdot 10^{-5}$ (500°C) $\text{mol.m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (Figure V.34 (a)). Le comportement en température semble similaire à celui d'une membrane **SiC_8** bien que les valeurs soient supérieures. L'allure générale des courbes lorsque la pression de gaz est modifiée est également identique à celle observées pour le **SiC_8-2** (Figure V.34 (b)). Le transport de gaz semble aussi gouverné par le flux visqueux à basse température et par la diffusion Knudsen à haute température.

Chapitre V : Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.

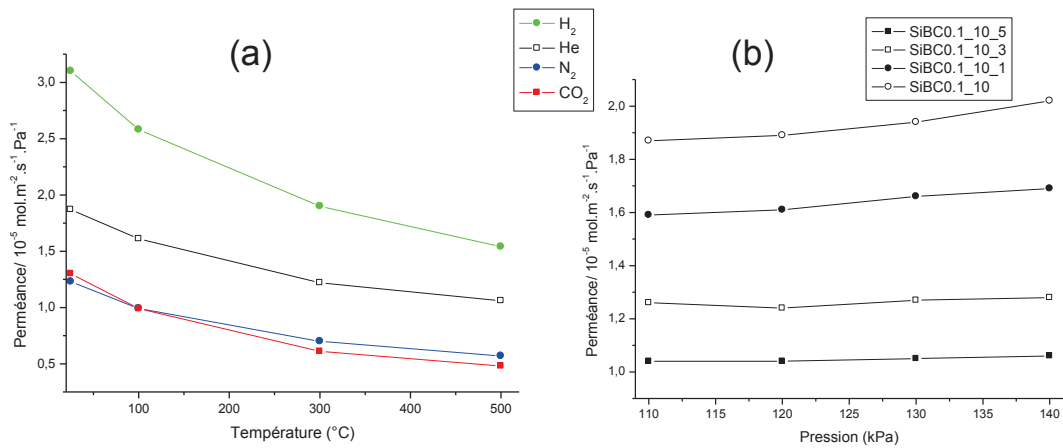


Figure V.34 : Perméances d'une membrane SiBC0.1_8 à différentes températures et gaz (a). Evolution de la perméance pour diverses pressions à l'hélium (b)

Ces comportements traduisent également les présences de macropores, défauts ou fissures pour des revêtements **SiC_8** et **SiBC0.1_8**.

Les valeurs de perméances à l'hydrogène pour un double revêtement **BPs@SiC10_8** sont comprises entre 1,79 (25°C) et 0,68.10⁻⁵ (500°C) mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹(Figure V.35 (a)).

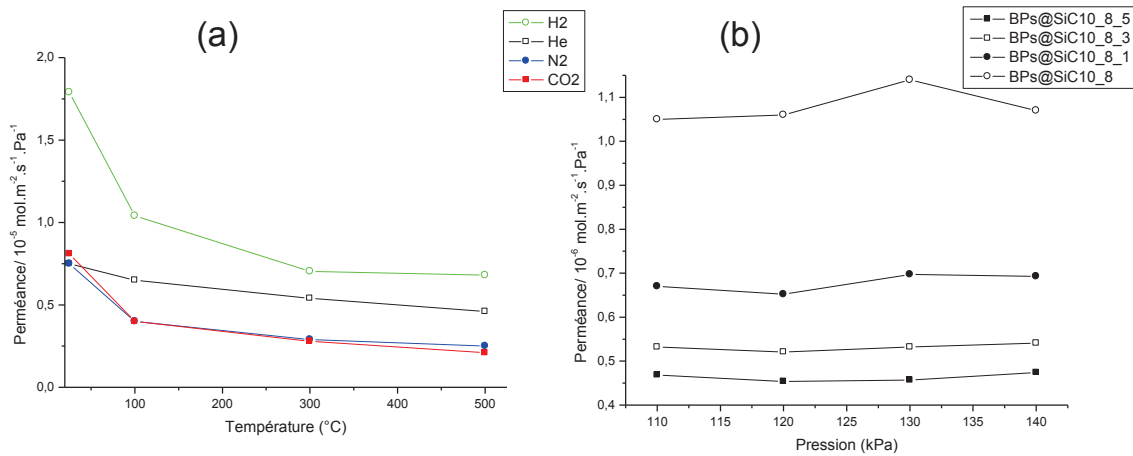


Figure V.35 : Perméances d'une membrane Bps@SiC10_8 à différentes températures et gaz (a). Evolution de la perméance pour diverses pressions à l'hélium (b)

Ces valeurs de perméances sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour les revêtements **SiBC0.1_8** mais bien supérieures à celles du **SiC_8**.

L'augmentation de la perméance avec la pression appliquée (b) semble indiquer la présence du mécanisme de flux visqueux. Les valeurs des coefficients directs (perméance en fonction de la température) plus importants à 25 et 100°C indiquent que ce type de transport est prédominant à basse température et que la diffusion Knudsen intervient à haute température. Ces comportements traduisent, comme dans le cas de revêtements **SiBC0.1_8**, les présences de macropores, défauts ou fissures.

Les sélectivités H_2/CO_2 ont été calculées en effectuant le rapport des perméances des deux différents gaz pour des températures de 25, 100, 300 et 500°C (Figure V.36)

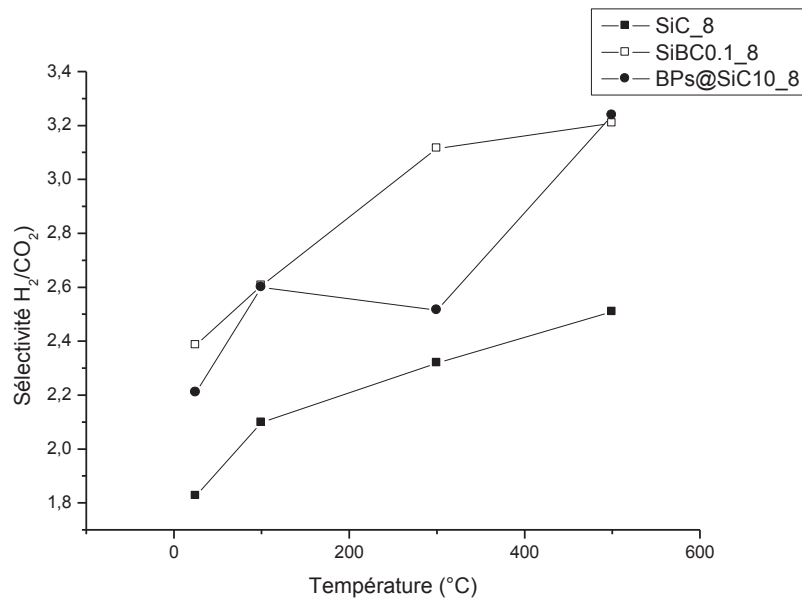


Figure V.36: Sélectivités H_2/CO_2 pour divers matériaux doubles revêtements

Les sélectivités H_2/CO_2 sont plus faibles pour les membranes revêtues de **SiC_8** que pour les matériaux **SiBC0.1_8** et **BPs@SiC_8** alors que ce dernier présente les valeurs de perméances les plus basses. Les sélectivités observées pour les revêtements **SiBC0.1_8** et **BPs@SiC_8** sont légèrement supérieures au **SiC_8** allant de 2,4 à 3,2 à 500°C. Pour les trois matériaux les valeurs de sélectivité augmentent avec la température. Les matériaux contenant du bore permettraient donc d'avoir un flux de gaz plus important tout en ayant de meilleures propriétés séparatrices. Cette différence peut être mise à l'actif de défauts plus importants qui sont présents dans le revêtement **SiC_8** ou encore d'une plus faible épaisseur pour ce dernier. Ces caractéristiques sont clairement reliées au retrait volumique plus important que subit l'AHPCS comparativement aux formulations **BPs@AHPCS** et aux polyborocarbosilanes. Néanmoins, ces valeurs de sélectivités sont plus faibles que celles observées dans la littérature^[17,20,21]. Dans le but d'améliorer les performances de la membrane en terme de séparation gazeuse, l'épaisseur du revêtement doit être augmentée et la proportion en défauts éventuels présents réduite. La stabilité thermique de ces derniers doit être étudiée par perméation avec un mélange de gaz simulant le procédé de vaporéformage à 500°C mettant en jeu la présence de vapeur d'eau.

III.5) Conclusion

Le carbure de silicium microporeux est la phase active de la membrane à porosité hiérarchisée développée dans cette étude. Il est élaboré par dépôt en phase liquide sur un substrat présentant une surface mésoporeuse.

L'étude des paramètres optimaux de mise en forme a été réalisée par dépôt sur un substrat Zr0.02 dans un premier temps puis Al0.004 dans un deuxième temps. La concentration optimale en polymère ou charge@polymère/solvant a pu ainsi être établie. Le rapport NDs/AHPCS a également pu être fixé dans le but d'élaborer des revêtements NDs@SiC présentant une morphologie adéquate aux procédés de séparation gazeuse. L'influence de la composition a été étudiée par dépôt des polymères AHPCS et **AHPCSB0.1** ainsi que des formulations **NDs@AHPCS05** et **BPs@AHPCS10** dans 10 vol% de toluène et sur un support Al0.004. Un revêtement exempt de défauts a été obtenu à partir du polyborocarbosilane **AHPCSB0.1**.

Les structures poreuses ont par la suite été caractérisées et l'aspect microporeux des revêtements **SiBC0.1_8** et **BPs@SiC_8** a été mis en exergue. Les analyses de perméations gazeuses ont permis de révéler la présence de défauts au sein des revêtements. Cependant, il semblerait que l'insertion de bore au sein du carbure de silicium permet d'augmenter les flux gazeux tout en n'altérant pas les propriétés de séparation.

Conclusion

L'élaboration de nouveaux dispositifs pour la purification de l'hydrogène par l'application de réacteurs membranaires aux procédés de vaporéformage est nécessaire. Afin de réduire les contraintes mécaniques lors de l'élaboration et aux températures opératoires, la phase active doit être constituée du même matériau que le substrat.

L'intérêt des polycarbosilanes réside dans leur haut rendement céramique qui va permettre d'atténuer le retrait volumique lors de la pyrolyse. Contrairement à l'AHPCS, les compositions **AHPCSB0.1** et **0.3** présentent un aspect solide sans traitement thermique de réticulation et sont donc tout indiquées pour des procédés de mise en forme tels que le pressage à chaud

Des mousses microcellulaires ont pu être élaborées par pressage à chaud des polyborocarbosilanes **AHPCSB0.1** et **0.3** mélangés à des sphères de PMMA de 25 µm de diamètre. Cependant la composition **AHPCSB0.3** n'a pas été retenue du fait de ses pauvres propriétés de compaction. De plus, les monolithes élaborés se sont montrés très fragiles et se sont brisés durant la pyrolyse. Seul l'**AHPCSB0.1** a donc été utilisé et plusieurs rapports **AHPCSB0.1/PMMA** ont été élaborés. La composition présentant le meilleur compromis entre propriétés mécaniques et volume poreux est **AHPCSB0.1/PMMA 20/80**. Elle présente une porosité attendue autour des 80% et fortement interconnectée.

Au delà de cette valeur, les mousses microcellulaires s'effondrent à cause des parois trop faibles.

Afin d'élaborer un carbure de silicium mésoporeux qui sera la jonction entre le support macroporeux et la phase active microporeuse, le procédé d'auto assemblage a été mis en œuvre. Comme précédemment, le composé **AHPCSB0.1** a été retenu et mélangé dans diverses proportions avec le copolymère bloc BC1. Divers copolymères ont été testés mais seul le composé BC1 a permis la création d'une mésoporosité. Plusieurs rapports BC1/**AHPCSB0.1** ont été réalisés et celui présentant le meilleur compromis entre les aptitudes à la génération de revêtements sans infiltration dans le substrat et la porosité est l'**AHPCSB0.1_0.66**. Sur ce dernier, un film mince **SiBC0.1_8** a été déposé mais une forte imprégnation a été détectée.

Chapitre V : *Elaboration de matériaux SiC à porosité contrôlée : Vers le design de membranes SiC à porosité hiérarchisée.*

Enfin l'élaboration de revêtements microporeux a été mise en place à la suite d'une étude préliminaire réalisée sur des tubes Zr0.02. Sur ces supports ont été déposés de l'AHPCS à diverses concentrations ainsi que des composites **NDs@AHPCS** présentant des pourcentages de NDs dans l'AHPCS et NDs@AHPCS dans le toluène différents. Il est ressorti de cette étude primaire que 10% en volume de polymère précéramique ou de composite était particulièrement adapté et permettait au revêtement de ne pas se fissurer ou délaminer.

De plus, les quantités de NDs à introduire sont totalement différentes que dans le cadre de l'élaboration de pièces denses. Dans le cas de films minces, 1% de NDs en volume dans l'AHPCS semble être la limite à ne pas dépasser. Une quantité de 0,5%vol dans l'AHPCS semble plus adéquate afin de réduire au minimum les inclusions cristallines pouvant conduire à des chemins de diffusions

Des revêtements **NDs@SiC0.5_8**, **BPs@SiC10_8** et **SiBC0.1_10_8** ont été réalisés avec succès sur des substrats Al0.004. Ces derniers ne présentent pas de fissures et seulement quelques défauts pour les composites. Le meilleur film mince élaboré est pour la composition **SiBC0.1_10_8** car ce dernier ne présente ni rugosité ni défauts.

Le caractère microporeux des trois revêtements a été confirmé par nanoperm porométrie.

Des tests de perméation gazeuse ont mis en lumière la difficulté d'effectuer un second dépôt. Des macrodéfauts semblent s'être formés sur la surface n'entraînant pas une augmentation des propriétés de séparation.

Références

- [1] K. Li, *Ceramic membranes for separation and reaction*, Wiley, Chichester, **2007**.
- [2] C. Vakifahmetoglu, Menapace, A. Hirsch, L. Biasetto, R. Hauser, R. Riedel, P. Colombo, *Ceramics International* **2009**, *35*, 3281-3290.
- [3] T. Konegger, L. F. Williams, R. K. Bordia, *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, *98*, 3047-3053.
- [4] H. Wang, I. Sung, X. Li, D. Kim, *Journal of Porous Materials* **2004**, *11*, 265-271.
- [5] L. Borchardt, C. Hoffmann, M. Oschatz, L. Mammitzsch, U. Petasch, M. Herrmann, S. Kaskel, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5053-5067.
- [6] M. Kamperman, C. B. W. Garcia, P. Du, H. Ow, U. Wiesner, *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *126*, 14708-14709.
- [7] K. Matsumoto, H. Matsuoka, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 3778-3787.
- [8] Q. D. Nghiem, D. Kim, D. P. Kim, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2351-2353.
- [9] Q. D. Nghiem, D. P. Kim, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 3735-3739.
- [10] Q. D. Nghiem, D. P. Kim, S. O. Kim, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2008**, *8*, 5527-5531.
- [11] M. Kamperman, P. Du, R. O. Scarlat, E. Herz, u. Werner-Zwanziger, R. Graf, J. W. Zwanziger, H. W. Spiess, U. Wiesner, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 2096-2108.
- [12] M. Kamperman, C. B. W. Garcia, P. Du, H. Ow, U. Wiesner, *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *126*, 14708-14709.
- [13] M. Kamperman, M. A. Fierke, C. B. W. Garcia, U. Wiesner, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8745-8752.
- [14] C. B. W. Garcia, C. Lovell, C. Curry, M. Faught, Y. Zhang, U. Wiesner, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 3346-3350.
- [15] J. Wan, A. Alizadeh, S. T. Taylor, P. R. L. Malenfant, M. Manoharan, S. M. Loureiro, *Chemistry Materials* **2005**, *17*, 5613-5617.
- [16] J. Wan, P. R. L. Malenfant, S. T. Taylor, S. M. Loureiro, M. Manoharan, *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *463*, 78-88.
- [17] R. M. Prasad, Y. Iwamoto, R. Riedel, A. Gurlo, *Advanced Engineering Materials* **2010**, *12*, 522-528.
- [18] T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshioka, M. Asaeda, *Journal of Membrane Science* **2000**, *186*, 257-265.
- [19] J. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, **1996**.
- [20] W. Deng, X. Yu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Journal of Membrane Science* **2014**, *451*, 192-204.
- [21] Y. Jüttke, H. Richter, I. Voigt, R. M. Prasad, M. S. Bazarjani, A. Gurlo, R. Riedel, *Chemical Engineering Transaction* **2013**, *32*, 1891-1896.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse, financée par le labex Chemisyst, est l'élaboration de matériaux à base de carbure de silicium et à porosité contrôlée. La voie dite des polymères précéramiques a été utilisée pour la mise au point des différentes composantes du dispositif membranaire étant constitué d'un support macroporeux, d'une couche intermédiaire mésoporeuse puis d'une phase active microporeuse. Ces membranes, à géométries tubulaires et asymétriques, se destinent à la production et à la purification de l'hydrogène issu du vaporéformage d'hydrocarbures par des réacteurs membranaires.

Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique afin de préciser le contexte ayant mené à cette étude. Après une introduction sur les applications mettant en jeu l'emploi d'hydrogène, les technologies utilisées à l'heure actuelle pour sa production et sa purification ont été décrites. L'intérêt de la mise en service des réacteurs membranaires a été précisé ainsi que les divers mécanismes intervenant au sein des membranes. Les différents types de dispositifs en terme de géométrie, de structure ou encore de matériaux ont également été abordés. Le carbure de silicium, cœur de cette étude, a fait l'objet de la troisième partie de cet état de l'art. La description des caractéristiques, des applications commerciales ainsi que les applications à l'élaboration de divers matériaux poreux a permis de bien cerner les avantages et les inconvénients de ce matériau.

La mise en place de la voie PDC entraîne des problématiques bien spécifiques. Ces dernières ont été abordées après une brève description de ce procédé. Les solutions mises au point, de composites ou de dopage par le bore, proposées afin de combattre le retrait volumique lors de la conversion en céramique ont été discutées.

Le chapitre II s'est focalisé sur l'aspect matériel et des méthodes mises en place dans cette étude. Les différents réactifs, charges solides (nanodiamants et particules de bore) ainsi que le polymère précéramique commercial utilisé ont été décrits dans une première partie. L'AllylHydridoPolyCarboSilane est la base de cette étude car il a été modifié et mis en forme selon divers procédés en vue de l'élaboration de carbure de silicium macro, méso et microporeux. La synthèse et la mise en forme de polymères précéramiques nécessitent des appareillages et des protocoles opératoires particuliers. Ils ont fait l'objet d'une deuxième partie dans ce chapitre.

Enfin, les appareils et les techniques d'analyses des matériaux et des polymères ont été décrits.

L'élaboration de carbure de silicium par la pyrolyse sous argon d'AHPCS a fait l'objet du chapitre III. La perte de masse, intervenant lors de la conversion du polymère en céramique, entraîne un retrait volumique important causant de nombreuses contraintes physiques. Ces dernières ont été caractérisées par analyses thermiques, texturales ou encore par calcul de la densité en fonction des pertes de masses et température. Afin de pallier cet inconvénient, l'élaboration des composites NDs@SiC et le dopage du SiC par le bore via la dispersion de charges solides dans une solution AHPCS/Toluène a été étudiée. L'impact de l'introduction de ces particules sur le retrait volumique a pu être démontré et les meilleures compositions établies. L'adaptabilité de l'AHPCS à divers procédés de mise en forme a été mise en exergue par l'élaboration de mousses macroporeuses imprégnées pouvant contenir des agents catalytiques pour des applications automobiles. Les composites ainsi que des composés réalisés à des températures intermédiaires ont été caractérisés. L'introduction de ces charges passives (nanodiamants) ne modifie pas la structure du carbure de silicium, ni celle du polymère. Cette dernière est également conservée par l'introduction de charges actives mais la composition change lors de la conversion. Cette stratégie a également été appliquée dans le cadre de la dispersion de particules de bore dans l'AHPCS pour élaborer les composites BPs@SiCX. Comme précédemment, l'élaboration de telles compositions a pour but de diminuer la perte de masse lors de la conversion en céramique. Cette dernière a été étudiée par l'analyse des intermédiaires de pyrolyse par IRTF principalement. Le comportement en température des matériaux a été étudié par DRX et a mis en évidence l'apparition de carbure de bore lorsque le taux de bore introduit est maximal. De plus, les gains en terme de rendement céramique sont supérieurs à ceux observés avec l'introduction de NDs. Cette très forte baisse de la perte de masse rend les matériaux BPs@SiC fortement attractifs pour l'élaboration de revêtements microporeux.

Le chapitre IV est dédié au dopage du carbure de silicium par introduction du bore à l'échelle moléculaire par réaction d'hydroboration entre un borane et les fonctions réactives de l'AHPCS. Les caractérisations (IRTF, RMN solide du bore, silicium et carbone) des diverses compositions (AHPCSBX) ont confirmé la non régiosélectivité de la réaction d'hydroboration par le $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ ainsi que son avancement en fonction du taux de bore introduit. Le mécanisme d'addition sur les groupements allyliques de l'AHPCS a également été confirmé.

Afin d'étudier les mécanismes de conversion, des caractérisations se sont focalisées sur la composition AHPCSB0.1 (hydroboration totale). La conversion de ces composés est complètement différente de celle observée pour l'AHPCS en raison de l'absence de mécanisme d'hydrosilylation car les groupements allyliques ont réagi avec les fonction B-H du borane. Des mécanismes d'autocondensation des Si-H et de réarrangements radicalaires ont donc été proposés.

Le gain en terme de rendement céramique a été étudié par ATG. Ce dernier, augmentant avec le taux de bore introduit, est comparable à celui observé pour les matériaux BPs@SiC tout en s'affranchissant des problématiques liées aux dispersions de charges en phase liquide.

Le comportement haute température des matériaux SiBCX_Y a été réalisé par DRX ainsi que par le calcul de la taille des cristallites et a révélé l'effet catalyseur du bore sur la vitesse et la température de cristallisation de la phase β -SiC.

Les excellentes prédispositions aux procédés de mise en forme par pressage à chaud de ces composés ont été démontrées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Une étude préliminaire à l'élaboration de mousses microcellulaires a été réalisée par génération de monolithes denses afin d'établir les paramètres primordiaux tels que la composition et la température de compactage. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour l'AHPCSB0.1 et une température de compaction de 120°C. Ces conditions opératoires seront reprises dans le chapitre V pour l'élaboration de supports macroporeux.

Le chapitre V a pour thème les applications de toutes les techniques précédemment citées à l'élaboration de membranes hiérarchisées à base de carbure de silicium.

Des mousses microcellulaires macroporeuses ont été réalisées par la technique de pressage à chaud en mettant en place les paramètres opératoires précédemment fixés. Dans ce chapitre, différents rapports AHPCSB0.1/PMMA ont été testés et les meilleurs résultats ont été obtenus pour la composition MoSiBC0.1_10_20 :80. Ce matériau présente une bonne tenue mécanique et une structure poreuse homogène. Une porosité de 80% ainsi qu'une distribution quasiment monomodale des diamètres de pores ont été caractérisées par porosimétrie au mercure.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'élaboration de carbure de silicium mésoporeux et son dépôt en phase liquide sur support macroporeux.

Les polymères précéramiques de base utilisés sont l'AHPCS et l'AHPCSB0.1. Des analyses MEB ont révélé que la composition à base d'AHPCS était totalement infiltrée dans la porosité du support alors qu'un revêtement homogène a été observé pour l'AHPCSB0.1 mésoporeux.

Les travaux se sont alors focalisés sur les compositions à base d'AHPCSB0.1. Des quantités variables de copolymère ont donc été introduites puis déposées sur le substrat tubulaire Al0.2. Le taux d'infiltration le plus faible ainsi que la plus grande épaisseur ont été relevés pour le matériau SiBC0.1_10_0.66. Cette composition a donc été retenue et un dépôt d'AHPCSB0.1 a été réalisé à sa surface. Une couche microporeuse a bien été identifiée mais une infiltration conséquente est apparue au sein du substrat.

Dans une troisième partie, une étude préliminaire à l'élaboration de revêtements microporeux a été réalisée afin de mettre en avant l'impact du retrait volumique à l'aide de SiC et de NDs@SiC. De plus cette dernière a permis de fixer le pourcentage volumique optimal de polymère précéramique ou composite dans la solution (10%). En outre, le fait de dépasser 1% vol de NDs dans l'AHPCS altère grandement la morphologie du revêtement et crée une porosité non désirée.

Grâce à cette étude, des revêtements SiBC0.1_8, BPs@SiC10_8 et NDs@SiC0.5_8 ont pu être élaborés sans noter la présence de fissures pour des épaisseurs aux alentours des 400 nm.

Le caractère microporeux des ces substrat a été révélé par nanoperméométrie et une étude de perméation gazeuse a permis de mettre en lumière la présence de macrodéfauts non observés par MEB.

Cette étude peut être considérée comme la première phase d'un projet plus important dont de nombreux points méritent d'être approfondis.

En effet il semble important de bien comprendre les interactions entre les particules de bore et le polymère lors de la pyrolyse afin de pouvoir prédire le comportement de la céramique par la modification des paramètres opératoires. Il semble également important d'étudier plus précisément le comportement haute température et notamment l'apparition d'une phase de carbure de bore. L'impact du bore, lorsqu'il est introduit à l'échelle moléculaire, à haute température sur la cristallinité et la structure des céramiques est également à investiguer.

En ce qui concerne la modification de l'AHPCS par le bore, une confirmation des premiers résultats obtenus par RMN solide est à apporter en dupliquant les caractérisations existantes.

Des analyses élémentaires plus poussées et notamment concernant le carbone, sont nécessaires pour caractériser clairement les matériaux.

La majeure partie des perspectives de ce travail porte sur la mise en forme du SiBC macro, méso et microporeux.

Sur les mousses microcellulaires, l'impact de la force de compaction ainsi que la nature des charges sacrificielles peuvent être étudiés. Il semblerait également intéressant d'élaborer des

supports plans (par calandrage) ou capillaires (extrusion) par la méthode de métallurgie des poudres. Cette dernière nécessite une étape de frittage et l'emploi d'additifs comme le carbure de bore est nécessaire afin de consolider l'édifice. L'originalité de notre approche réside dans le fait d'introduire cet agent de frittage directement aux chaînes polymériques et ainsi d'avoir un bien meilleur contrôle sur les quantités introduites ainsi que sur la répartition dans la poudre. Cela devrait avoir un impact positif et réduire la température de consolidation. Il serait également intéressant de comparer la méthode d'élaboration de mousses microcellulaires, de frittage classique et de frittage flash sur les propriétés des matériaux.

La technique de dépôt des matériaux mésoporeux mériterait d'être développée. En effet l'épaisseur de matière observée est trop faible. Une modification du pourcentage de polymère précéramique/copolymère est à envisager. La deuxième solution serait alors d'effectuer un multidépôt en ne procédant qu'à un séchage ou réticulation du premier dépôt afin de maximiser l'adhérence de la deuxième couche. Une analyse de type AFM semble toute indiquée pour d'étudier plus en profondeur l'état de surface de ces revêtements. Un revêtement microporeux de qualité est la clé d'une membrane performante en terme de séparation gazeuse. Pour augmenter la sélectivité il est nécessaire d'avoir une épaisseur plus importante. Augmenter les pourcentages de polymère en solution semble délicat au regard du retrait volumique. La solution serait donc de procéder à de multidépôt avec des solution à concentration décroissante. Afin de maximiser l'adhérence il serait intéressant de ne pas céramiser le premier dépôt mais uniquement de le sécher ou réticuler afin de conserver des fonctions réactives et donc augmenter l'adhérence. La cible à atteindre est une épaisseur comprise entre 1 et 2 microns. Le dépôt de ces matériaux microporeux sur la phase SiBC mésoporeuse est également à améliorer. Il serait peut être judicieux d'augmenter la viscosité de la solution afin de ne plus observer d'infiltrations. Un des défis majeurs sera le dépôt d'un revêtement mésoporeux sur le carbure de silicium macroporeux. La grande viscosité des solutions polymère précéramique/copolymère risque de ne pas être suffisante pour endiguer l'infiltration. Une céramisation du matériau mésoporeux et la création d'une suspension dont les particules sont plus grosses que la porosité peut être une solution.

Pour finir, la combinaison des trois types de matériaux (macro, méso et microporeux) est primordiale dans l'élaboration d'une membrane à porosité contrôlée. Les travaux réalisés sur le SiBC mésoporeux seront exportés aux systèmes Si-B-C-N et Si-Al-C-N (collaboration avec l'UFSC (Brésil) dans le cadre de la thèse de Emanuelle Diz Acosta).

Titre de la thèse :

Elaboration de matériaux à base de carbure de silicium et à porosité contrôlée

Résumé de thèse (Français) :

Les polymères précéramiques à base de silicium ont été proposés vers la fin des années 50 comme précurseurs de céramiques non oxydes, matériaux que l'on définira plus tard par « Polymer Derived Ceramics (PDCs) ». Comparées aux méthodes de synthèses traditionnelles, la voie dite des polymères précéramiques ou encore PDCs offre de nombreux avantages en terme de composition, structure et texture des céramiques. Grâce à ses propriétés intrinsèques, (thermiques, résistances chimiques et mécaniques, comportement semi-conducteur...) le carbure de silicium (SiC) et ses dérivés azotés (carbonitride de silicium SiCN) peuvent être considérés comme des matériaux appropriés pour la préparation de nouvelles générations de membranes céramiques dédiées en particulier aux procédés de production de l'hydrogène (à partir de CO₂, CH₄ ou de la réaction de dissociation de l'eau par exemple). En mettant en oeuvre la voie PDCs, un matériau SiC hydrophobe et amorphe adapté aux procédés de séparation de l'hydrogène, possédant un bon couplage perméance/sélectivité associé à une excellente stabilité thermostructurale au delà de 500°C peut être proposé. Néanmoins, l'utilisation de polymères précéramiques induit un changement dimensionnel important au cours de la pyrolyse permettant la conversion du polymère en céramique. Des contraintes mécaniques résiduelles induites par ce retrait volumique entraînent la formation de défauts, de fissures et parfois l'effondrement de la structure lorsque le polymère précéramique est mis en forme. Dans le cadre de cette étude, nous proposons d'élaborer des supports macroporeux ou mousses microcellulaires, des revêtements mésoporeux ainsi que des revêtements microporeux à base de SiC pour, à terme, proposer un matériau à base de SiC et à porosité hiérarchisée pour une utilisation en séparation gazeuse. L'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) est utilisé comme précurseur SiC. Après avoir fait un état de l'art dans le chapitre I et décrit les matériaux et méthodes dans le chapitre II, deux stratégies sont mises en oeuvre dans les chapitres III et IV pour générer ces différents matériaux avec un meilleur contrôle du changement dimensionnel du polymère. Dans une première stratégie (chapitre III), des charges passives (nanodiamants) et actives (particules de bore) sont introduites dans l'AHPCS pour générer des formulations avec différentes proportions de charges et s'opposer ainsi au retrait volumique du polymère au cours de la pyrolyse et élaborer des matériaux composites. Dans une seconde stratégie qui fait l'objet du chapitre IV, une approche moléculaire à source unique est proposée. Elle consiste à introduire l'élément bore à l'échelle moléculaire dans l'AHPCS pour en augmenter son rendement céramique et donc réduire la perte de masse que subira l'AHPCS modifié au cours de la pyrolyse. Dans ces chapitres III et IV, des structures monolithiques denses sont élaborées pour mieux observer le changement dimensionnel au cours de la conversion polymère-céramique. Les formulations et précurseurs synthétisés et sélectionnés serviront alors de précurseurs de matériaux macroporeux, mésoporeux et microporeux dans le chapitre V.

Résumé de thèse (Anglais):

Pre-ceramic polymers have been proposed in the late fifty's as non-oxide silicon based ceramic precursors generally called PDCs for "Polymer Derived Ceramics". Compared to traditional synthesis ways, the PDCs route can offer many advantages in terms of compositions, structures and textures of ceramics. Due to its intrinsic properties (thermal, chemical and mechanical resistance, semi-conductor behavior,...), silicon carbide (SiC) and their derivatives with nitrogen (silicon carbonitride, SiCN) can be considered as one of the best materials for the next generation of ceramic based membranes, in particular in the hydrogen production processes (from CO₂, CH₄ or through the *water gas shift* reaction for example). By investigating the PDCs route, a hydrophobic and amorphous SiC material suitable for hydrogen separation process exhibiting good permeability/selectivity ratio, high thermal mechanical and chemical resistance coupled with a good stability under wet atmosphere up to 500°C can be proposed. However, the use of pre-ceramic polymers induces an important dimensional modification during the pyrolysis allowing the conversion from polymer to ceramic. Residual stresses caused by the volume shrinkage leads to the formation of cracks or even collapses of the structure of shaped pre-ceramic polymers. This study is focused on the elaboration of SiC based macroporous substrates or microcellular foams, mesoporous and microporous coatings in the aim to propose a SiC based material showing a hierarchized porosity dedicated to gaseous separation applications. The AllylHydridoPolycarbosilane (AHPCS) is used as SiC precursor. After the chapters I and II, respectively dedicated to a literature review and the materials and methods used, two strategies are enforced in the chapters III and IV to generate these materials with a better control of the polymer dimensional change. In the first strategy (chapter III), passive (nanodiamonds) and active (boron particles) fillers are introduced in the AHPCS to generate some formulations with different proportions and opposing to the volume shrinkage of the polymer during the pyrolysis and create composite materials. In the second strategy (chapter IV), a single molecular source approach consisting of the introduction of boron at the molecular state in the AHPCS is proposed. This introduction of boron leads to increase the ceramic yield and to reduce the mass loss of the modified AHPCS during the pyrolysis. In the chapters III and IV, monolithic dense structures are developed to better understand the dimensional change occurring during the pyrolysis. Synthetized and selected formulations and polymers will serve as precursors for macroporous, mesoporous and microporous materials in the chapter V.

Chimie et Physico-chimie des matériaux

Laboratoire de recherche

Institut Européen des Membranes (IEM) – UME CNRS 5635

Université Montpellier – 300 Avenue du Professeur Emile Jeanbrau, 34095 Montpellier