



HAL
open science

Matériaux à base de bore pour des applications énergies

Salem Ould Amara

► **To cite this version:**

Salem Ould Amara. Matériaux à base de bore pour des applications énergies. Matériaux. Université Montpellier, 2017. Français. NNT: 2017MONTT180 . tel-01869843

HAL Id: tel-01869843

<https://theses.hal.science/tel-01869843v1>

Submitted on 6 Sep 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 DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et physico-chimie des matériaux

École doctorale : Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche :UMR 5635

Matériaux à base de bore pour des applications énergies

Présentée par : Salem OULD AMARA

Le 08/11/2017

Sous la direction de M. Umit DEMIRCI
et M. Pascal YOT

Devant le jury composé de

Mme. Simona BENNICI, Chargé de Recherche au CNRS, Institut des Sciences des
Matériaux Mulhouse

Rapporteur

Mme. Marianne COCHEZ, Maitre de Conférences, Université de Lorraine

Rapporteur

M. Fabrice LEARDINI, Maitre de Conférences, Universidad Autonoma de Madrid

Examineur

Mme. Laure MONCONDUIT, Directrice de Recherche au CNRS, Institut Charles Gerhardt
Montpellier

Examineur

M. Gilles TAILLADES, Professeur, Université de Montpellier

Examineur

M. Umit DEMIRCI, Professeur, Université de Montpellier

Directeur

M. Pascal YOT, Maitre de Conférences, Université de Montpellier

Invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciement

Au terme de ce travail,

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse Umit Demirci et Pascal Yot; qui m'ont encadré quotidiennement. J'ai notamment apprécié la grande liberté qu'ils m'ont donnée pour organiser mon travail et pour suivre mes idées, et je les remercie de m'avoir orienté pour la réalisation de ce travail et d'avoir énormément contribué à ma formation dans ce domaine. Un grand merci à toutes les personnes qui m'ont fait ou aidé à faire les caractérisations de ces matériaux et analyser par la suite les résultats. Tout particulièrement Eddy Petit qui s'est rendu disponible à chaque fois que j'en avais besoin pour les analyses de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) en voie liquide mais aussi infrarouge, Dominique Granier pour la diffraction des rayons X, Nathalie Masquelez et Rodica Chiriac pour les analyses thermogravimétrique et calorimétrique. Je tiens aussi à remercier tout mes collègues de bureau et tout le personnel de l'IEM.

Je remercie la région Languedoc Roussillon et le Labex Chemsyst qui ont fait confiance à ce projet de thèse et qui l'ont financé. Je tiens à remercier tout les membres du jury qui ont accepté de m'accorder une partie de leur temps très précieux pour évaluer cette thèse.

Pour finir, je voudrai dire un grand merci à toute ma famille qui m'a soutenu durant toutes mes études et durant ma thèse. Ma mère, mon père, mon épouse et mes frères et mes sœurs.

Merci à vous tous.

Résumé

Cette thèse s'articule autour de matériaux à base de bore pour des applications « énergie ». Nous avons développé deux classes de matériaux. *(i)* La première classe est dédiée au stockage chimique de l'hydrogène. Les matériaux étudiés dans cette partie sont produits par déstabilisation par mécanosynthèse de l'hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ en substituant un hydrogène protique de ce dernier par un cation alcalin. Nous avons particulièrement étudié la modification chimique de l'hydrazine borane par l'amidure de lithium $LiNH_2$, puis par l'hydrure du calcium CaH_2 . Dans le premier cas, un nouveau composé de formule $LiN_2H_3BH_3 \cdot 0,25NH_3$ a été obtenu. Dans le second cas, l'hydrazinidoborane de calcium $Ca(N_2H_3BH_3)_2$ a été synthétisé dans des conditions expérimentales spécifiques. *(ii)* La deuxième classe de matériaux concerne les polyboranes anioniques solubles dans l'eau pour une utilisation comme combustible anodique de pile à combustible liquide. Nous avons synthétisé et pleinement caractérisé le *closo*-décaborane de sodium $Na_2B_{10}H_{10}$ et le 1-oxa-*nido*-dodécaborate de sodium $NaB_{11}H_{12}O$, puis leur électrooxydation a été étudiée et discutée sur différentes électrodes massives (platine, or et argent). Tous nos résultats sont présentés, discutés en détail et mis en perspective dans ce manuscrit de thèse.

Abstract

The present work is structured around boron-based materials expected to be used in the field of “energy”. We especially worked on two types of materials. *(i)* With the first type, solid-state hydrogen storage was targeted. Hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ was used as precursor of novel derivatives obtained by mechanochemistry. We first made it react with lithium amide $LiNH_2$ to obtain $LiN_2H_3BH_3 \cdot 0,25NH_3$. Then, we considered calcium hydride CaH_2 ; it reacted with $N_2H_4BH_3$ at $67^\circ C$ (after ball-milling) to form a new phase, calcium hydrazinidoborane of formula $Ca(N_2H_3BH_3)_2$. *(ii)* The second type of boron-based materials we investigated is about anionic polyboranes. They are known to be stable in aqueous solution and accordingly could be used as anodic fuel of direct liquid-fed fuel cell. We aimed at synthesizing and fully characterizing two salts: sodium *closo*-decaborane $Na_2B_{10}H_{10}$ and sodium 1-oxa-*nido*-dodecaborate $NaB_{11}H_{12}O$. Their potential for the aforementioned application was tested by cyclic voltammetry by using bulk electrodes of platinum, silver and gold. All of our results are presented, discussed in detail and put into perspective in the present thesis.

Sommaire

Introduction générale	5
I. Contexte	5
II. Autres sources d'énergie	6
II.1. Le photovoltaïque	6
II.2. L'éolien	7
III. Stockage d'énergie	7
III.1. Les batteries lithium-ion	7
IV. Hydrogène, vecteur d'énergie	9
IV.1. Propriétés de l'hydrogène	9
IV.2. Production d'hydrogène	10
IV.3. Utilisation de H ₂ dans les piles à combustible	11
V. Positionnement de notre étude	13
Etude bibliographique	17
I. Stockage de l'hydrogène	17
I.1. Stockage physique	17
I.2. Stockage chimique	21
I.2.1. Hydrure de magnésium	21
I.2.2. Hydrures d'intermétalliques	21
I.2.3. Les amidures	22
I.2.4. Les alanates	22
I.2.5. Les borohydrures	23
I.2.6. Ammoniatorane	25

I.2.7. Les aminodoboranes, dérivés de l'ammonia borane	27
I.2.8. L'hydrazine borane	30
I.2.9. Hydrazinodoboranes alcalins	32
I.2.10. Les clusters de bore	37
II. Combustible anodique liquide	37
VI. Conclusion	40
Chapitre I. Hydrazinidoborane de lithium ammoniacal	49
I. Introduction	49
II. Matériaux et méthodes	50
II.1. Protocoles de synthèse	50
II.1.1. Synthèse de l'hydrazine borane	50
II.1.2. Réaction entre l'amidure de lithium et l'hydrazine borane	51
II.2. Caractérisations	52
III. Résultats et discussion	53
III.1. Résultats de spectroscopie RMN	53
III.2. Résultats de spectroscopie IR	55
III.3. Résultats d'analyse thermogravimétrique	57
III.4. Analyses des gaz de décomposition	58
III.5. Résultats de Calorimétrie Différentielle à Balayage	60
III.6. Résultats de diffraction des rayons X et de la résolution structurale	61
IV. Conclusion	65
Chapitre II. Hydrazinidoborane de Calcium	71
I. Introduction	71

II. Partie expérimentale	72
II.1. Synthèse de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$	72
II.2. Caractérisation	72
III. Résultats et discussion	74
III.1. Etude préliminaire	74
III.2. Formation du $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$	76
III.3. Résonance magnétique nucléaire à angle magique	78
III.4. Spectroscopie infra-rouge	80
III.5. Diffraction des rayons X	82
III.6. Analyses thermiques et calorimétriques	85
IV. Conclusion	88
Chapitre III. Clusters de bore	93
I. Introduction	93
II. Matériel et méthodes	94
II.1. Synthèse des clusters de bore	94
II.2. Caractérisation	96
III. Résultats et discussions pour $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	98
III.1. Caractérisations moléculaires et structurales de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	98
III.2. Tests d'oxydation de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	106
IV. Résultats et discussions pour $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	113
IV.1. Etude préliminaire avec $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$	113
IV.2. Caractérisations de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	116
IV.3. Tests d'oxydation de $\text{Na}_2\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	119

V. Conclusion	123
Conclusion générale et perspectives	127
I. Conclusions	127
II. Perspectives	131
Production Scientifique	137

Introduction générale

I. Contexte

Pour faire fonctionner un téléphone ou un ordinateur, ou pour démarrer une voiture, nous avons besoin d'une source d'énergie. Les différentes énergies que nous consommons au quotidien sont issues de la transformation des ressources de combustibles fossiles non renouvelables (charbon, pétrole, gaz naturel). Les combustibles fossiles représentent plus de 80% de la consommation mondiale d'énergie primaire et il faut noter que la demande sur ces combustibles ne cesse d'augmenter [1-3]. La consommation d'énergies fossiles est passée de $385,2 \times 10^{15}$ kJ en 2004 à $467,2 \times 10^{15}$ kJ en 2014 [4] et pourrait dépasser les 1050×10^{15} kJ en 2050 [3,5]. Malheureusement, la relation proportionnelle qui lie la consommation et la production de ces énergies engendre un épuisement rapide des ressources naturelles [4]. Si la progression reste sur la même tendance, et en absence d'alternatives énergétiques, les fournisseurs pétroliers ne pourront satisfaire que la moitié de la demande à l'aube de 2023. Cela risque alors de plonger le monde dans une crise économique inhérente à l'augmentation des prix des énergies fossiles [6].

Au-delà de l'épuisement des ressources fossiles, il y a l'aspect écologique qui est à considérer. La combustion des énergies fossiles produit essentiellement du dioxyde de carbone (CO_2), la quantité émise étant étroitement liée à la consommation énergétique [7,8]. Les émissions de CO_2 sont croissantes (Figure 1) et conduisent au réchauffement climatique. Elles sont l'une des causes potentielles de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre dans le monde, avec 76,7% de CO_2 [7]. L'Organisation des Nations Unies estime que le niveau des mers augmentera de 58 cm d'ici 2100 en raison de la destruction de l'ozone causée par le réchauffement climatique [9]. Une étude statistique prévoit un pic d'émissions de CO_2 vers l'an 2100 d'environ 100 gigatonnes par an [1]. En plus du CO_2 , on retrouve comme autre gaz à effet de serre le méthane CH_4 ; il est essentiellement libéré lors de l'extraction du gaz naturel et du charbon. La quantité de CH_4 produite par la combustion de ressources fossiles est estimée à environ 30% des émissions mondiales [1].

Un troisième critère doit être pris en considération en plus de ceux déjà cités: les ressources naturelles se partagent de façon inégale, ce qui explique l'instabilité du marché international [1].

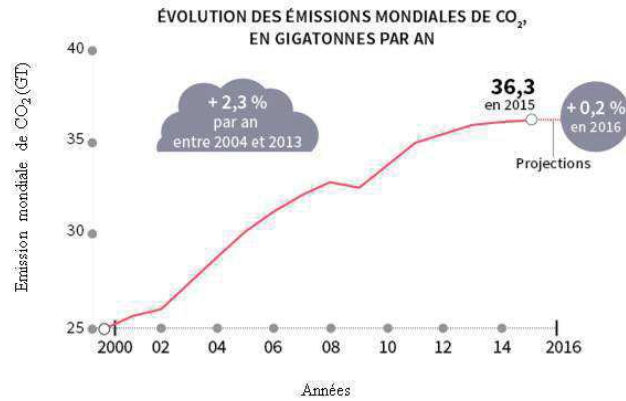


Figure 1. Évolution des émissions mondiales du CO₂, en gigatonnes par an ; adapté de la réf. [10].

II. Autres sources d'énergie

Les problèmes liés à l'utilisation des ressources fossiles ont catalysé les efforts humains à chercher des alternatives afin d'assurer notre sécurité énergétique. Parmi ces pistes, nous trouvons les énergies renouvelables. Dans les pages suivantes, je vais donc vous présenter plus au moins brièvement certaines de ces sources d'énergie alternative.

II.1. Le photovoltaïque

Parmi les sources d'énergie alternative, un premier exemple est l'énergie électrique produite par des panneaux photovoltaïques. Cette technologie permet la production d'électricité directement à partir de la lumière du soleil [5,11,12]. D'après certaines études, l'énergie obtenue à partir des panneaux photovoltaïques deviendra la source d'énergie alternative la plus importante en 2040 [11]. Le marché des panneaux photovoltaïques est dominé par les panneaux de première génération sous forme de plaquettes de silicium cristallin d'une efficacité de 13 à 17%. Des plaquettes plus minces sont actuellement développées afin de réduire les coûts [5]. Les panneaux photovoltaïques de deuxième génération, connus sous le nom de panneaux photovoltaïques à couches minces, visent à réduire les coûts en utilisant moins de phase active et des substrats peu coûteux (feuilles métalliques, verre, plastique, silicium amorphe, tellure de cadmium, *etc.*) [5]. Il existe toutefois des pertes de performance par rapport aux panneaux de première génération. Ceci a donc conduit au développement de cellules solaires de troisième génération. Elles emploient des couches minces hautement perfectionnées de matériaux semi-conducteurs issus

d'éléments des groupes III à V du tableau périodique. Elles consistent en une structure de dispositifs à jonctions multiples, avec des sous-cellules en tandem reliées en série. Ces cellules solaires à jonctions multiples ont atteint de hautes performances, avec un record actuel de 44% sous lumière solaire concentrée [5]. La diffusion des panneaux photovoltaïques se heurtent néanmoins à des obstacles comme le coût élevé de production d'électricité, l'entretien onéreux des cellules et une durée de vie limitée à 20-25 ans. S'ajoute le problème d'efficacité de conversion puisqu'elle ne dépasse pas les 44% dans le meilleur des cas pour les cellules de troisième génération [11,12]. La dépendance aux conditions météorologiques vient se rajouter aux inconvénients déjà cités [13].

II.2. L'éolien

L'énergie éolienne est une autre alternative prometteuse. Elle offre un grand potentiel pour une planète durable en termes de disponibilité et de renouvellement de la source d'énergie, le vent. Au cours des 10 dernières années, il y a eu une importante croissance mondiale du marché de cette énergie éolienne [14-16]. L'Association Européenne de l'Energie Eolienne estime qu'environ 14% des besoins énergétiques devraient être fournis par l'approche éolienne [17]. La quantité d'énergie éolienne cumulée devra augmenter de 43% en 2018 par rapport à 2015 et passer de 400 à 600 gigawatts [18]. L'énergie éolienne représente des avantages certains dans les contextes économique et écologique actuels. Toutefois, il y a des verrous qui freinent le développement de cette technologie. Le caractère stochastique du vent en est son inconvénient majeur [13]. L'industrie de l'énergie éolienne connaît par ailleurs des défaillances sur des composants principaux, ce qui augmente les coûts d'exploitation et de maintenance. Par exemple, des fissures précoces de pales ont été détectées après trois ans d'exploitation, ce qui ne représente que 5-10% de la durée de vie prévue. Aujourd'hui, les coûts d'exploitation et de maintenance sont la priorité parce qu'ils sont responsables de 20-30% du coût global de cycle de vie sur les installations à terre et jusqu'à 30% sur les installations en mer. De plus, les turbines sont exposées aux conditions environnementales extrêmes et doivent travailler sans interruption, ce qui augmente le risque de panne [18].

III. Stockage d'énergie

III.1. Les batteries lithium-ion

Ces dernières années, l'hybridation et l'électrification des systèmes de propulsion de véhicules sont devenues des tendances clés dans l'industrie automobile [19,20]. Dans ce

domaine, les batteries au lithium-ion sont au premier plan en raison de : (i) leurs bonnes caractéristiques de performance, (ii) un potentiel prometteur en termes de réduction des coûts [19,21], (iii) une forte densité énergétique et une puissance élevée (180Wh.kg^{-1} et 1500W.kg^{-1} respectivement) grâce à une grande différence de potentiel entre les électrodes (3 à 5V par cellule). L'intérêt global est aussi marqué par une longue durée de vie et un faible taux d'autodécharge [20-23].

Une batterie au lithium-ion est constituée de trois composants fonctionnels : l'anode (électrode négative) en graphite, la cathode (électrode positive) et l'électrolyte (Figure 2) [24]. Lorsque la batterie est déchargée, les cations Li^+ se déplacent de l'anode vers la cathode à travers l'électrolyte non aqueux. Pendant la charge, une source d'énergie électrique externe force le courant à passer dans la direction inverse, ce qui engendre une migration des cations Li^+ de la cathode vers l'anode à travers l'électrolyte. Un séparateur est placé entre l'anode et la cathode afin d'empêcher le contact physique des électrodes tout en servant de réservoir d'électrolyte [20]. L'automobile utilisant l'énergie électrique nécessite l'utilisation de matériaux de batterie présentant des capacités élevées et une autonomie d'environ 500km [25]. L'option technologiquement la plus avancée en termes de matériaux de cathode est la couche de nickel riche en lithium et manganèse de formule $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$. Les composés commercialisés sont $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$ et $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}$. Ces matériaux de cathode présentent une capacité de 250 mA.h.g^{-1} et un coût faible [25,26].

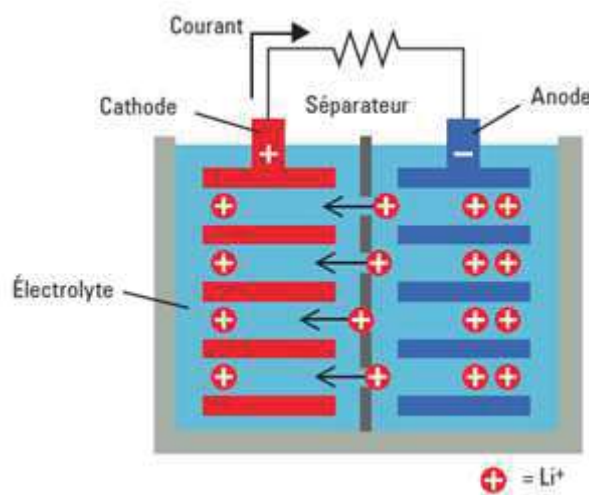


Figure 2. Schéma descriptif d'une batterie au lithium-ion[24].

Pourtant, la batterie lithium-ion se heurte à des verrous technologiques comme son fonctionnement à basse température. Fondamentalement, la diminution de la température

d'une telle cellule provoque un ralentissement des réactions chimiques, affectant la cinétique de transfert de charge et conduisant à une faible conductivité de l'électrolyte et une diffusion réduite des cations Li^+ [22]. L'effet du froid induit une forte polarisation de l'anode en graphite, ce qui amène le potentiel anodique à proximité du potentiel du lithium métallique Li^0 . Dans ce cas, la lente diffusion des cations Li^+ dans le graphite (potentiel anodique) conduit à la formation de Li^0 pendant la charge. Celui-ci se dépose sur l'anode et n'est plus entièrement disponible pour le processus de charge ; ce phénomène est connue sous le nom de "placage du lithium"¹ [22]. Les différentes applications technologiques (véhicule électrique ou application stationnaire) nécessitent des batteries de haute puissance, construites de plusieurs cellules. Le problème rencontré dans ce cas est que la défaillance d'une seule cellule peut générer une grande quantité de chaleur, ce qui peut alors déclencher un emballement thermique des cellules voisines conduisant à un arrêt de la batterie [23].

IV. Hydrogène, vecteur d'énergie

Un vecteur énergétique est un véhicule ou une méthode permettant de transporter de l'énergie d'un endroit à un autre. L'hydrogène représente un vecteur à fort potentiel. L'hydrogène moléculaire H_2 , gazeux ($2,02 \text{ g.mol}^{-1}$), n'existe pas en grande quantité à l'état natif [27]. En d'autres termes, l'hydrogène moléculaire doit être produit, stocké et converti. Cela résume les thèmes de recherche sur cette énergie alternative.

IV.1. Propriétés de l'hydrogène

L'hydrogène atomique H est le premier élément de la classification périodique. L'hydrogène moléculaire H_2 est très abondant et représente 90% des atomes qui se trouvent dans l'univers et 15% de la surface terrestre [28]. H_2 est insipide, incolore, inodore et non toxique. Il est connu pour sa combustion (oxydation) propre ne créant ni polluant atmosphérique, ni gaz à effet de serre [29]. Il a une densité de vapeur de $0,0838 \text{ kg.m}^{-3}$ et une limite d'inflammabilité à l'air entre 4% et 76% en volume [27,30,31]. La limite d'explosivité est estimée dans l'intervalle 18-59% en volume [27]. H_2 est liquide à -253°C [28].

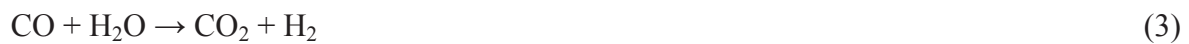
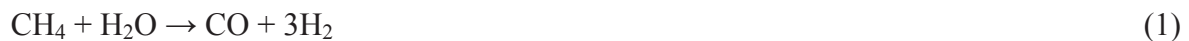
Comparé à d'autres gaz, la combustion de H_2 est beaucoup plus énergétique. Si on prend l'exemple du CH_4 , sa capacité calorifique massique est largement inférieure à celle de l'hydrogène avec $48\text{-}53 \text{ MJ.m}^{-3}$ contre $120\text{-}142 \text{ MJ.m}^{-3}$. De plus, à basse température, H_2 a

¹ Traduit de l'allemand.

besoin d'une faible teneur en oxygène durant sa combustion [27]. Toutes ces capacités font que H₂ est un candidat idéal en tant que vecteur d'énergie. Il permettrait donc de réduire la dépendance aux ressources fossiles non renouvelables [32].

IV.2. Production d'hydrogène

Le reformage humide du méthane est la méthode la plus développée pour la production de H₂ à grande échelle avec un rendement élevé de 74-85% [33]. Le reformage s'effectue comme suit :



Le méthane réagit avec la vapeur d'eau de façon endothermique à 850-900°C (Eq. 1 et Eq. 2). La seconde étape (Eq. 3) est la réaction catalytique de conversion de gaz à l'eau dans le but d'oxyder le monoxyde de carbone formé précédemment. L'hydrogène produit passe par une étape de purification pour obtenir une pureté voisine à 100% [33]. Ce procédé de production conduit à une quantité importante de CO₂ et engendre des coûts globaux assez élevés [33].

L'eau est l'une des matières premières les plus abondantes et peut être utilisée pour la production de H₂ par électrolyse ou photo-électrolyse [33]. L'électrolyse représente la technique la plus efficace. La réaction est cependant très endothermique, et nécessite un apport énergétique [33,34]. La décomposition de l'eau demande une quantité d'électricité comprise entre 53,4-70,1 kWh.kg⁻¹ de H₂ à 1 atm à 25°C avec un rendement compris entre 56 et 73% [35]. Une unité d'électrolyse (électrolyseur) se compose d'une cathode et d'une anode immergée dans un électrolyte. Quand le courant électrique est appliqué, H₂ à l'état pur est produit à la cathode tandis que du O₂ pur est dégagé à l'anode [33,34] :



A ce jour, les cellules d'électrolyse développées et utilisées sont les cellules alcalines ou à membrane d'échange de protons, et les cellules d'électrolyse à oxyde solide [33,36]. Les électrolyseurs alcalins commercialisés peuvent produire 380 tonnes de H₂ avec une consommation d'énergie de 53,4 kWh.kg⁻¹ et une efficacité de 73% [33]. Bien que du H₂ extrêmement pur peut être produit simplement par électrolyse de l'eau, la forte consommation

d'électricité empêche un coût de production qui puisse concurrencer d'autres technologies de production de H₂ [33,34]. De nos jours, l'électrolyse de l'eau ne représente que 4% de la production mondiale de H₂ ; elle est donc limitée à des applications à petite échelle [34].

La photo-électrolyse utilise la lumière du soleil pour décomposer directement l'eau en H₂ et O₂. Elle utilise des matériaux semi-conducteurs semblables à ceux utilisés dans les cellules photovoltaïques. Le processus de fractionnement de l'eau est similaire à celui de l'électrolyse. Les cellules photo-électrochimiques offrent une méthode prometteuse de production de H₂ par alimentation directe à l'énergie solaire et donc une baisse de la quantité d'électricité consommée et de coût [33,37].

La production biologique de H₂, appelée biohydrogène, est un nouveau domaine utilisant diverses ressources renouvelables [38,39]. Les principaux bioprocédés utilisés sont la production photolytique de H₂ à partir d'eau par des algues vertes ou des cyanobactéries (également connue sous le nom de photolyse directe) [38], et la production de H₂ par voie de fermentation de la biomasse [39]. Il convient de noter que seule une petite fraction de micro-organismes naturels a été découverte et caractérisée [38].

IV.3. Utilisation de H₂ dans les piles à combustible

La pile à combustible permet la conversion de l'énergie chimique de H₂ en énergie électrique [40]. Elle fonctionne à l'inverse du phénomène de l'électrolyse de l'eau [41]. Elle comprend essentiellement une cathode (borne positive), un électrolyte (membrane échangeuse d'ions) et une anode (borne négative). Les électrodes sont mises en contact avec l'électrolyte et avec le circuit électrique externe. Le combustible (H₂) est alimenté en continu à l'anode alors que l'oxydant (principalement O₂) est fourni à la cathode. Les protons générés par l'oxydation de H₂ au compartiment anodique migrent vers le compartiment cathodique grâce à l'électrolyte et les électrons passent par le circuit extérieur (Figure 3). Au compartiment cathodique, les électrons et les protons se combinent avec O₂ pour donner de l'eau ; à noter que cette réaction se fait de manière exothermique. Les réactions de base qui se produisent dans une pile à combustible sont données par les équations (5), (6) et (7)[40]. La force électromotrice de cette pile est de 1,23V.



Global



(7)

Il existe plusieurs types de pile à combustible. Celles-ci peuvent être classées suivant différents critères : température de fonctionnement, nature de l'électrolyte ou du combustible utilisé. Dans la partie suivante, nous décrirons la pile à combustible à membrane échangeuse de protons car il s'agit de la pile la plus développée et la plus efficace à basse température. Les piles à combustible direct feront l'objet d'une discussion à part, dans le chapitre sur l'étude bibliographique.

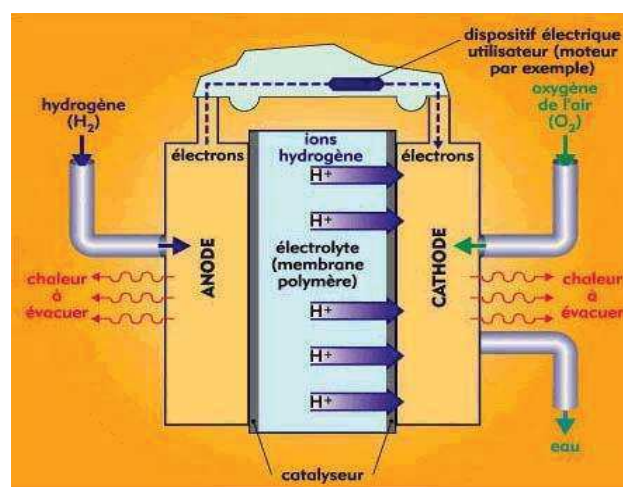


Figure 3. Schéma descriptif du fonctionnement d'une pile à combustible à membrane polymère échangeuse de protons [42].

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons est la technologie de pile à combustible la plus développée. Elle occupe environ 90% du marché des piles à combustibles à ce jour. Elle est la plus utilisée dans les systèmes de chauffage résidentiel (1-3kW thermique), comme dans le programme japonais «EneFarm» [43]. Elle est également la technologie la plus utilisée dans les véhicules électriques [40,43]. Cet intérêt est dû à sa densité énergétique importante estimée à 350 mW.cm^{-2} [44] et à sa durée de vie importante estimée à 80000 h [43]. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons utilise une membrane polymère d'acide perfluorosulfonique appelée Nafion® pour séparer les deux compartiments réactionnels mais aussi comme conducteur de protons. La membrane Nafion® est choisie pour ce genre d'applications de par sa stabilité et sa conductivité protonique élevée allant de $9.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à $1,2.10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$. Cependant, la membrane Nafion® doit être hydratée pour faciliter la conduction protonique du compartiment anodique vers le compartiment cathodique. Cela nécessite un système d'humidification externe pendant le fonctionnement, ce

qui augmente les coûts en raison de la complexité supplémentaire du système [45]. Par ailleurs, la température de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons avec une membrane Nafion® ne peut pas dépasser 100°C afin de maintenir l'hydratation de la membrane [44].

V. Positionnement de notre étude

Notre étude se positionne dans le contexte de l'hydrogène, vecteur d'énergie. Nous avons donné un bref aperçu de la problématique de production de H₂, puis de la conversion de son énergie chimique en énergie électrique *via* une pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Toutefois, nous n'avons pas abordé l'étape critique entre la production et la conversion, à savoir le stockage de l'hydrogène ! Or c'est le cœur même d'une partie des travaux rapportés dans cette thèse et pour cette raison la problématique de stockage de l'hydrogène est abordée avec détails dans le chapitre suivant, consacrée au contexte bibliographique de notre étude.

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons est principalement alimentée en H₂ à l'anode. Toutefois, des combustibles liquides sont également envisageables. Un exemple typique est le méthanol. Un autre est la solution aqueuse alcaline du borohydrure de sodium. Ce dernier est un composé à base de bore que le groupe de recherche dans lequel j'ai travaillé a longuement étudié. Comme un de mes objectifs a été de développer de nouveaux matériaux à base de bore, certains de ceux-ci ont été considérés comme des combustibles liquides de pile à combustible directe. Ce sera le second sujet du chapitre bibliographique qui suit.

Les deux objectifs scientifiques principaux de ma thèse seront décrits en fin de chapitre bibliographique, de façon à les situer dans leur contexte respectif.

Références

1. S. H. Mohr, J. Wang, G. Ellem, J. Ward, D. Giurco. *Fuel*, 2015, **141**, 120-135.
2. B. Multon. *Revue 3EI*, 1998, 29-38.
3. B. Tissot. *EarthPlanet. Sci.*, 2001, **333**, 787-796.
4. P. Moriarty, D. Honnery. *Energ. Policy*, 2016, **93**, 3-7.
5. R. R. LaPierre, A. C. E. Chia, S. J. Gibson, C. M. Haapamaki, J. Boulanger, R. Yee, P. Kuyanov, J. Zhang, N. Tajik, N. Jewell, K. M. A. Rahman. *Phys. Status Solidi*, 2013, **10**, 815-830.
6. N. A. Owenn, O. R. Inderwildi, D. A. King. *Energ. Policy*, 2010, **38**, 4743-4749.
7. M. Shahbaz, M. K. Mahalik, S. H. Shah, J. R. Sato. *Energ. Policy*, 2016, **98**, 33-48.
8. S. C. Xu, Z. X. He, R. Y. Long. *Appl. Energ.*, 2014, **127**, 182-193.
9. L. Huimin. *Energ. Policy*, 2013, **56**, 711-719.
10. http://www.lemonde.fr/planete/article/2016/11/14/les-emissions-mondiales-de-co2-se-stabilisent-mais-le-climat-continue-de-s-emballer_5030546_3244.html, visité le 23/02/ 2017.
11. L. Strupeit, L. Neij. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2017, **69**, 948-960.
12. J. Yu, Y. Zheng, J. Huang. *Polymers*, 2014, **6**, 2473-2509.
13. V. Khare, S. Nema, P. Baredar. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, **58**, 23-33.
14. L. Saidi, J. Ben Ali, E. Bechhoefer, M. Benbouzid. *Appl. Acoust.*, 2017, **120**, 1-8.
15. T. Ouyang, A. Kusiak, Y. He. *Renew. Energ.*, 2017, **102**, 1-8.
16. L. Hirth, S. Müller. *Energ. Econ.*, 2016, **56**, 51-63.
17. S. T. Kandukuri, A. Klausen, H. R. Karimi, K. G. Robbersmyr. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, **53**, 697-708.
18. H. D. M. de Azevedo, A. M. Araújo, N. Bouchonneau. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, **56**, 368-379.

19. W. Waag, C. Fleischer, D. U. Sauer. *J. Power Sources*, 2014, **258**, 321-339.
20. H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, X. Zhang. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3857-3886.
21. M. Balaish, A. Kraysberg, Y. Ein-Eli. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 2801-2822.
22. J. Jaguemont, L. Boulon, Y. Dubé. *Appl. Energ.*, 2016, **164**, 99-114.
23. S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvant-Moynot, F. Huet. *J. Power Sources*, 2016, **306**, 178-192.
24. <http://www.cvc.u-psud.fr/spip.php?article171>, visité le 01/03/2017.
25. F. Schipper, E. M. Erickson, C. Erk, J. Shin, F. F. Chesneau, D. Aurbacha. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, 6220-6228.
26. E. M. Erickson, F. Schipper, T. R. Penki, J. Shin, C. Erk, F. F. Chesneau, B. Markovsky, D. Aurbacha. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, 6341-6348.
27. Z. Messaoudani, F. Rigas, M. D. B. Hamid, C. C. Hassan. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 17511-17525.
28. M. B. Ley, L. H. Jepsen, Y. Lee, Y. W. Cho, J. M. B. Von colbe, M. Dornheim, M. Rokni, J. O. Jensen, M. Sloth, Y. Filinchuk, J. E. Jørgensen, F. Besenbacher, T. R. Jensen. *Mater. Today*, 2014, **17**, 123-128.
29. K. L. Lim, H. Kazemian, Z. Yaakob, W. R. W. Daud. *Chem. Eng. Technol.*, 2010, **33**, 213-226.
30. X. Liu, Q. Zhang. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 6774-6782.
31. D. A. Crowla, Y. Do Job. *J. Loss Prevent. Proc.*, 2007, **20**, 158-164.
32. B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**, 1121-1140.
33. P. Nikolaidis, A. Poullikkas. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2017, **67**, 597-611.
34. S. Sharma, S. K. Ghoshal. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2015, **43**, 1151-1158.

35. J. Turner, G. Sverdrup, M. K. Mann, P. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R. J. Evans, D. Blake. *Int. J. Energ. Res.*, 2008, **32**, 379-407.
36. K. Wang, Q. Li, B. Liu, B. Cheng, W. Ho, J. Yu. *Appl. Catal. B, Environ.*, 2015, **176**, 44-52.
37. M. P. Rzayeva, O. M. Salamov, M. K. Kerimov. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2001, **26**, 195-201.
38. J. D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang. *Catal. Today*, 2009, **139**, 244-260.
39. S. Hosseini, M. AbdulWahid. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, **57**, 850-866.
40. V. Dasa, S.Padmanaban, K. Venkitesamy, R. Selvamuthukumar, F. Blaabjerg, P. Siano. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2017, **73**, 10-18.
41. N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani. *Prog. Mater. Sci.*, 2015, **72**, 141-337.
42. <https://tpepilecombustible.wordpress.com/category/i-la-pile-a-combustible-historique-etfonctionnement/principe-de-fonctionnement/>, visité le 23/02/2017
43. P. E. Dodds, I. Staffell, A. D. Hawkes, F. Li, P. Grunewald, W. McDowall, P. Ekins. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 2065-2083.
44. D. J. Kim, M. J. Jo, S. Y. Nam. *J. Ind. Eng. Che.*, 2015, **21**, 36-52.
45. N. Mohammad, A. Mohamad, A. H. Kadhum, K. S. Loh. *J. Power Sources*, 2016, **322**, 77-92.

Etude bibliographique

I. Stockage de l'hydrogène

I.1. Stockage physique

Le stockage physique de l'hydrogène est le stockage du gaz H_2 . Celle-ci peut se faire à haute pression ou à basse température. Le stockage par compression s'effectue dans les conditions ambiantes et à des pressions élevées (350-700 bars) [1-3], permettant des densités gravimétrique et volumique de H_2 jusque 6% en masse et 30 kg.m^{-3} respectivement [4]. Pour cette méthode de stockage, les travaux de recherche se sont surtout orientés vers les réservoirs à haute pression, plus précisément les matériaux utilisés, leur design et la sécurité [3]. Le réservoir doit être capable de résister à la fragilisation en plus d'être léger et peu coûteux et doit assurer une autonomie de 500 km pour les véhicules électriques [3,5]. Il existe quatre types de réservoir [3,5]. Les premiers sont en aluminium. Ceux-ci ne sont toutefois pas suffisamment solides et ne respectent pas les normes de sécurité. Le renforcement de l'aluminium par des fibres de carbone a conduit aux réservoirs de 2^{ème} et 3^{ème} générations [3,5]. Les réservoirs de 4^{ème} génération sont entièrement composés de fibres de carbone et ils peuvent stocker presque 6 kg de H_2 [5]. La compression de H_2 est une technologie qui a ses limites, comme un coût élevé, une efficacité qui ne dépasse pas les 56%, et des capacités gravimétrique et volumique qui restent faibles par rapport aux spécifications actuelles [5].

La température de liquéfaction de H_2 est de -253°C [6]. L'avantage de la liquéfaction est la forte densité volumique, de 70 kg.m^{-3} à 1 bar [1,2,5]. Par exemple, le minibus General Motors HydroGen3/Opel Zafira a une autonomie de 400 km avec 4,6 kg de H_2 liquide contre 270 km pour un système H_2 comprimé à 700 bars [2]. Les premiers réservoirs de stockage de H_2 liquide étaient des récipients métalliques à double paroi. Le récipient interne possédait un isolant composé de plusieurs couches de feuille métallique séparées par de la laine de verre tout en maintenant un espace entre les récipients interne et externe (Figure 4) [7]. Ces dernières années, des soupapes de détente ont été ajoutées pour des raisons de sécurité pour que les réservoirs puissent dégager du H_2 à cause de l'évaporation de H_2 liquide [5]. Le stockage de H_2 liquide n'est toute fois pas très utilisé pour plusieurs raisons [5]. Cette méthode fait face à deux défis majeurs. Premièrement, l'efficacité du procédé de liquéfaction est faible car elle nécessite un travail théorique à température ambiante de $3,23 \text{ kWh.kg}^{-1}$, ce qui est

trois fois plus important que pour le H₂ à 700 bars. De plus, le procédé consomme au moins 35% de la teneur en H₂ durant le changement de phase gaz ↔ liquide [1,3,4]. Deuxièmement, le H₂ liquide s'évapore très facilement pendant la livraison, le ravitaillement et le stationnement des véhicules. Cette perte doit être minimisée ou éliminée pour obtenir le maximum d'autonomie, une baisse de coût et plus de sécurité. L'efficacité de l'isolation thermique joue un rôle très important dans la limitation de ce phénomène [2].

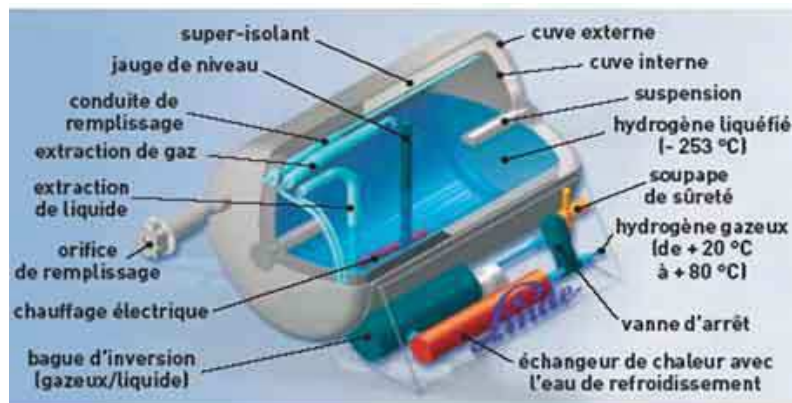


Figure 4. Schéma descriptif d'un réservoir à H₂ liquide [7]

L'adsorption de H₂ est une situation limite entre le stockage physique et le stockage chimique [4-6]. Les molécules d'hydrogène sont physisorbées sur la surface d'adsorbants (matériaux poreux) grâce à des interactions faibles (de type Van der Waals)[1,8,9] à température cryogénique [10]. Le phénomène de la physisorption est illustré à la Figure 5 [11]. A température ambiante et à pression atmosphérique, aucun des adsorbants actuellement connus n'a une capacité de stockage qui se rapproche même des valeurs ciblées par le département américain de l'énergie qui vise un stockage de 5,6% en masse de H₂ (sur la base du système de stockage, soit 11,2 % en masse sur la base du matériau) en 2020 [12]. Ceci justifie que l'adsorption se fasse à basse température, inférieure ou égale à la température de liquéfaction de l'azote, soit -192°C [1,12]. L'absorption de H₂ est limitée par la surface spécifique, par la structure des pores et la taille des pores des adsorbants [1,13]. Les matériaux idéaux ont une surface spécifique élevée et des pores dans la plage des micropores (< 2 nm) [1]. Les matériaux ayant des volumes poreux élevés ont des diamètres de pores assez grands et n'adsorbent pas beaucoup d'hydrogène. En effet, les enthalpies d'adsorption des molécules H₂ adsorbées au-delà de la monocouche (2-5 kJ.mol⁻¹) approchent de l'enthalpie d'évaporation

de H₂ [1]. Il y a plusieurs matériaux poreux qui sont utilisés pour ce genre d'application. Ceux-ci sont décrits, pour les principaux, ci-après.

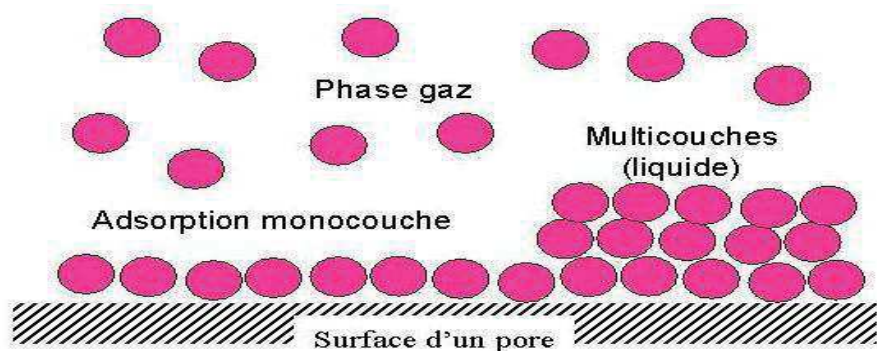


Figure 5. Illustration du processus de physisorption : le H₂ en phase gaz s'adsorbe sous forme d'une monocouche, et le H₂ à l'état liquide permet une adsorption en multicouche ce qui augmente les capacités de stockage de l'adsorbant [13].

Les matériaux hybrides poreux cristallisés ou polymères de coordination (Metal Organic Frameworks, MOFs) sont une classe passionnante de matériaux microporeux. Ils sont synthétisés par auto-assemblage de précurseurs organiques (ligands) et inorganiques (ions métalliques) en solution. L'élimination du solvant laisse un réseau poreux cristallin avec une topologie dictée par la coordination et la symétrie des éléments constitutifs. Ils peuvent ainsi héberger, ou stocker, des molécules comme H₂ [13,14]. Les différentes charpentes métalliques organiques connues ont une capacité gravimétrique en H₂ théorique aux alentours de 7,5% en masse [10]. La recherche actuelle vise à trouver un matériau optimal parmi les milliers de candidats possibles qui combine une forte adsorption de H₂ à haute pression, une faible rétention à basse pression (c'est-à-dire une capacité livrable élevée), de faibles enthalpies d'adsorption (-5 à -12 kJ.mol⁻¹), et une stabilité mécanique et chimique élevée. Le matériau qui possède les meilleures qualités dans ce domaine est le MOF-5. C'est un matériau cristallin microporeux constitué de groupements tétraédriques de Zn₄O coordonnés avec des ligands organiques acides (acide téréphtalique ou acide benzène-1,4-dicarboxylique) pour former des structures périodiques tridimensionnelles [15,16]. La capacité de stockage gravimétrique du MOF-5 est élevée, avec 4,7% en masse de H₂ à -196°C et 50 bars ; toutefois elle chute à 0,28% en masse de H₂ à 25°C et 65 bars [15]. Malheureusement, l'utilisation du MOF-5 a été entravée par sa faible résistance à l'humidité atmosphérique. Pour les applications de stockage de H₂, c'est une question fondamentale parce que l'hydrogène industriel est produit avec des

traces d'eau [17]. Il est donc souhaitable d'améliorer la tolérance à l'humidité de tels matériaux avant de les conditionner dans un réservoir [17].

Les zéolites sont des structures cristallines inorganiques tridimensionnelles poreuses, typiquement composées d'atomes d'aluminium, de silicium et d'oxygène [1,18]. Aujourd'hui d'autres compositions, comme les aluminophosphates, sont également incluses dans la définition [1]. Ces trois atomes interagissent pour former des unités tétraédriques (TO_4) qui constituent les blocs de construction primaires de la structure zéolitique [18]. Leur structure microporeuse paraît en principe très adaptée à l'adsorption de H_2 : les énergies d'adsorption dans les pores étroits sont très faibles [1,18,19]. Il a été rapporté que les zéolites peuvent stocker jusqu'à 4,5% en masse de H_2 à $-238^\circ C$ et 0,96 bar et 1,81% à $-196^\circ C$ et 1,5 bars. De plus, les zéolites présentent une stabilité thermique et mécanique élevée, ce qui est également un avantage [19]. La zéolite de type MCM-41 est considérée comme un bon candidat pour le stockage de H_2 . Il a une bonne stabilité thermique, chimique et mécanique. Sa structure poreuse est uniforme. Sa surface spécifique est élevée ($1369 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le MCM-41 a une capacité d'adsorption de H_2 beaucoup plus élevée que de nombreux matériaux à base de silice [19]. Sa capacité de stockage dépend fortement des conditions expérimentales (température et pression) : elle est de 0,5% en masse de H_2 à $-196^\circ C$ à 0,1 bar et 0,1% en masse à $25^\circ C$ sous 40 bars [19]. Afin d'améliorer les capacités de stockage de ce type de zéolites, des ions métalliques sont utilisés pour obtenir des liaisons Si-O-Ni et Si-O-Pd [20,21]. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des matériaux bimétalliques palladium-nickel avec 0,1 % en masse de H_2 à $25^\circ C$ sous une pression de 10 bars [19-21].

Le carbone présente aussi de nombreux avantages tels que la résistance à la chaleur, la stabilité chimique, un faible coût et une grosse disponibilité [22]. Le carbone se trouve sous différentes formes (charbon activé, graphène, nanotubes de carbone, *etc.*). Il est caractérisé par une grande porosité, ce qui fait de lui un candidat prometteur pour le stockage de H_2 [22,23]. Le stockage se fait de la même façon que pour les deux classes de matériaux déjà citées. Les molécules d'hydrogène sont physisorbées à la surface des carbones par des interactions faibles. Le charbon activé peut stocker jusqu'à 7,5% en masse de H_2 à $-196^\circ C$. Par contre, les nanotubes de carbones peuvent adsorber jusqu'à 9,2 % en masse de H_2 [23]. Plusieurs chercheurs ont souligné l'importance des micropores inférieurs à 1 nm pour un stockage efficace de H_2 . Des études tant expérimentales que théoriques ont suggéré que les pores de 0,5 à 0,7 nm de largeur sont idéaux pour l'adsorption de H_2 à $-196^\circ C$ afin d'éviter le phénomène de répulsion entre les molécules de H_2 et la surface solide de l'adsorbant [22]. La

capacité gravimétrique de stockage en H₂ baisse toutefois à 1% en masse à température ambiante et à des pressions hautes d'environ 100 bars [24], ce qui est l'inconvénient de tous les matériaux poreux hôtes utilisés pour cette application.

I.2. Stockage chimique

I.2.1. Hydrure de magnésium

Une grande importance a été accordée à la recherche sur l'utilisation du magnésium pour le stockage de l'hydrogène, en raison de son faible coût et de sa capacité élevée en hydrogène (7,6% en masse) [25,26]. Il est l'un des hydrures solides les moins denses (1,45 g.cm⁻³). Parmi les autres propriétés attrayantes, on peut citer la résistance à la chaleur, une grande cyclabilité et une réversibilité du stockage de l'hydrogène [25,26]. L'hydrure de magnésium MgH₂ peut être synthétisé directement à partir du Mg pur en présence de H₂. En pratique, la cinétique est lente, nécessitant des pressions (70 bars) et des températures élevées (300°C) [25]. La libération de H₂ à partir ces hydrures nécessite des températures également élevées. La température pour déshydrogéner MgH₂ est d'environ 300°C [26]. Les valeurs d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) de la décomposition de MgH₂ sont respectivement de 75 kJ.mol⁻¹ et 130 J.mol⁻¹.K⁻¹ [26]. De toute évidence, le MgH₂ n'est pas un matériau de stockage approprié en raison des températures élevées requises pour la désorption et de la cinétique lente [25,27]. De ce fait, des recherches ont été menées sur les moyens d'améliorer les propriétés de sorption de H₂, et plusieurs études ont tenté de surmonter les limitations thermodynamiques de MgH₂ [26,28]. Parmi les stratégies appliquées pour améliorer les performances de MgH₂ dans le domaine, on peut citer [26,28]: la nanostructuration ou synthèse de nanoparticules de Mg/MgH₂; l'utilisation de catalyseurs/additifs pour réduire les barrières cinétiques de sorption de H₂; la combinaison de Mg avec un autre élément tel que Ni, Al ou Si pour former des alliages bimétalliques du type Mg₂Ni, Mg₂Al ou Mg₂Si; la combinaison de MgH₂ avec un autre hydrure chimique (borohydrure, alanate, amidure) à densité d'hydrogène élevée et, le confinement de MgH₂ dans un matériaux hôte poreux [26].

I.2.2. Hydrures d'intermétalliques

Les hydrures intermétalliques sont habituellement désignés par la formule A_mB_n, où A est un élément qui forme aisément un hydrure stable, B est un élément qui ne forme pas d'hydrure, et *m* et *n* sont des nombres entiers ou presque (*m* = 1 ou 2, *n* = 1-5) qui donne la stœchiométrie de A et B [29-31]. Les propriétés des composés intermétalliques sont

déterminées par l'interaction entre les atomes d'hydrogène interstitiels et les atomes de métal et, par conséquent, ils dépendent largement de la structure cristalline des composés. Les alliages de type AB₅, AB₂ et A₂B ont d'excellentes propriétés d'absorption de H₂ [30,31]. Actuellement, les intermétalliques usuels et disponibles dans le commerce sont de type AB₅ et AB₂(CaCu₅, MgCu₂, MgNi₂) [30]. L'ajout d'autres éléments dans les composés intermétalliques permet d'améliorer les capacités gravimétriques de stockage en hydrogène. Par exemple, Zhang et coll. [32] ont étudié l'effet d'ajout de Ti dans les intermétalliques de type AB₂ tel que ZrV₂. La capacité de gravimétrie en hydrogène à température ambiante de Zr_{0,8}Ti_{0,5}V_{1,7} a été trouvée comme étant de 2,8 % en masse à température ambiante. A noter que la capacité était de 2,4 % en masse pour le ZrV₂.

1.2.3. Les amidures

La décomposition de l'amidure de lithium LiNH₂ en présence d'hydruure de lithium LiH se fait en deux étapes et de façon réversible (Eq. 8) :



La capacité gravimétrique de stockage en H₂ de ce couple LiNH₂-LiH est de 10,3 % en masse [33,34]. Ici, LiH est utilisé afin d'absorber le NH₃ produit par la décomposition de LiNH₂. Pour avoir une désorption totale, la réaction doit se faire à une température supérieure à 440°C. Afin d'abaisser la température d'utilisation, des composés ternaires ont été développés : Li-Mg-N-H, Li-Al-N-H, Li-Ca-N-H ou Li-Ti-N-H. Dans ces composés, LiH a été remplacé par d'autres hydruures, ceux des éléments Al, Ca ou Ti [27]. Amica et coll. [35] ont montré que les composés à base de Ti et de Ca permettent d'avoir une meilleure libération de H₂ et que celle-ci est quasi-totale à 300°C. Les matériaux pour le stockage chimique de l'hydrogène qui contiennent de l'azote rencontrent généralement un problème de pureté au niveau du H₂ produit. Lors de la décomposition, du NH₃ est produit en parallèle, ce qui limite l'utilisation de ce genre de matériaux [33].

1.2.4. Les alanates

Les hydruures métalliques complexes à base d'aluminium présentent les avantages suivants : une pureté élevée, un faible poids moléculaire, un faible coût, des densités gravimétriques en hydrogène importantes (KAlH₄, NaAlH₄, Mg(AlH₄)₂, LiAlH₄, et avec 5,7, 7,5, 9,3 et 10,6% en masse respectivement), et une température de décomposition modérée [36,37]. L'alanate de sodium NaAlH₄ a suscité beaucoup d'intérêt grâce à la réversibilité du

stockage après l'ajout d'un catalyseur en titane. Le processus réversible se produit en deux étapes à des températures de 100 et 130°C suivant les équations (Eq. 9 et Eq. 10) :



L'alanate du lithium LiAlH_4 nécessite une plus haute température de déshydrogénation (400°C). L'ajout d'un catalyseur de dopage approprié réduit significativement les pressions et les températures mais pas autant que nécessaire. L'alanate de potassium KAlH_4 a une structure très semblable aux précédents alanates. Les rapports expérimentaux montrent un avantage net pour KAlH_4 car la réversibilité de sorption de H_2 se fait sans aucun additif supplémentaire, et à des températures modérées (250-300°C) et à de basses pressions (<10 bars) [36]. L'alanate de magnésium $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ offre une densité gravimétrique en hydrogène théorique de 9,3% en masse, ce qui est élevé. $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ se décompose initialement en MgH_2 , Al et H_2 entre 110 et 200°C, libérant ainsi 7% en masse de H_2 . Le MgH_2 et l'Al décomposés réagissent l'un avec l'autre entre 240 et 380°C, libérant un supplément de H_2 à hauteur de 2,3% en masse. Se forment alors des alliages entre Al et Mg [37].

1.2.5. Les borohydrures

Les borohydrures alcalins et alcalino-terreux tels que NaBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et LiBH_4 ont une densité gravimétrique intéressante de 10,7, 14,9, 16,9 et 18,5 % en masse, respectivement. Les borohydrures sont connus depuis longtemps comme agent réducteur en synthèse organique et ont été proposés comme composant de propergols pour la propulsion [38,39].

Le borohydrure de sodium NaBH_4 a une capacité volumique en hydrogène de 115 kg.m^{-3} [38,40]. Il est relativement stable jusqu'à 460°C. La poudre commence à fondre au-dessus de 510°C et forme un liquide transparent à 530°C. Ces processus sont accompagnés de libération lente de H_2 [39] ; la décomposition s'effectue selon l'équation (Eq. 11).



Les températures de décomposition sont trop élevées, ce qui a poussé les chercheurs à se pencher sur l'hydrolyse de NaBH_4 (Eq. 12) en milieu alcalin [40] et en présence d'un catalyseur hétérogène :



LiBH₄ a une densité volumique en H₂ de 122 kg m⁻³ [39,41]. Chauffé, il se décompose en H₂ au moment de sa fusion à 275-280°C. La cinétique est toutefois lente [39,42]. La déshydrogénation effective de LiBH₄ permet de libérer 13,5% en masse d'hydrogène, ce qui ne représente qu'environ 70% de l'hydrogène qui le constitue [39]. La décomposition thermique des borohydrures comme LiBH₄ produit des clusters de bore comme sous-produits. L'anion *closo*dodecaborane [B₁₂H₁₂]²⁻ et l'anion octahydrotriborate [B₃H₈]⁻ ont été formellement identifiés. Ils forment des liaisons ioniques fortes avec le cation alcalin Li⁺, ce qui donne des composés ioniques stables [42,43]. Ces intermédiaires stables réduisent la quantité d'hydrogène produite du fait de leur stabilité thermique importante [41-44].

Les propriétés thermodynamiques des borohydrures peuvent être modifiées à l'échelle nanométrique. Le nanoconfinement dans les structures poreuses est un moyen efficace pour améliorer sensiblement leurs propriétés de stockage d'hydrogène [45]. L'imprégnation du LiBH₄ dans des nanotubes de carbone permet de baisser la température de désorption d'hydrogène jusqu'à 100°C. Néanmoins, 7,5% en masse du LiBH₄ sont consommés à cause de son oxydation par les groupements hydroxyles et les oxydes présents dans les nanotubes de carbones. Ce problème est dépassé en utilisant des nano-sphères poreuses de CuS. Par contre, le processus inverse de réhydrogénation n'est pas efficace car il n'y a que 0,6% en masse de H₂ qui est récupéré à 300°C [46].

Une nouvelle alternative, afin d'améliorer les propriétés thermodynamiques des borohydrures, est la synthèse de borohydrures à cations mixtes [47,48]. Dans la littérature, on retrouve plusieurs composés synthétisés par mécano-synthèse, comme par exemple LiZn₂(BH₄)₅, NaZn₂(BH₄)₅, NaZn(BH₄)₃ et LiK(BH₄)₂ [47,48]. La Figure 6 représente la maille cristallographique du LiK(BH₄)₂ et montre la coexistence des deux cations (Li⁺ et K⁺) dans la maille cristallographique. L'analyse thermogravimétrique de ce composé montre que le point de fusion du LiK(BH₄)₂ est nettement abaissé (240°C) en comparaison de ceux de LiBH₄ (300°C) et KBH₄ (400°C) [48].

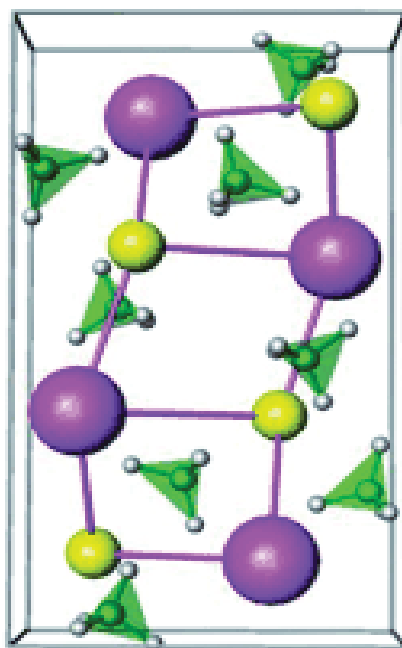


Figure 6. Maille cristallographique proposée pour $\text{LiK}(\text{BH}_4)_2$; en jaune le cation Li^+ et en rose le cation K^+ [48].

1.2.6. Ammonia borane

L'ammonia borane est constitué d'un atome de bore et un autre d'azote et de six atomes d'hydrogène dont trois à caractère protique ($\text{H}^{\delta+}$) et trois à caractère hydrure ($\text{H}^{\delta-}$) [49,50]. Cette polarité conduit à des interactions intermoléculaires hétéropolaires (réseau de liaisons dihydrogènes) $\text{N}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{B}$, ce qui conduit à un état solide de l'ammonia borane [43]. Sa masse moléculaire est faible ($30,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) [50] et, de fait, il a une densité gravimétrique en hydrogène de 19,5% en masse [49,50].

Il existe trois voies de synthèse de l'ammonia borane. La première est la métathèse entre un sel d'ammonium (NH_4Cl ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) et un borohydrure (LiBH_4 , NaBH_4) mis en suspension dans un solvant organique (comme le tétrahydrofurane ou le dioxane). Lors de la synthèse, on observe un dégagement gazeux de H_2 , qui est dû à la décomposition de l'intermédiaire instable $[\text{NH}_4]^+[\text{BH}_4]^-$ (borohydrure d'ammonium). La deuxième voie de synthèse est une réaction de substitution nucléophile ($\text{S}_{\text{N}}2$) impliquant l'ammoniac NH_3 comme base forte et un complexe de borane $\text{L}\cdot\text{BH}_3$ ($\text{L} = (\text{CH}_2)_4\text{O}$ ou $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) comme base faible, la réaction ayant lieu dans un solvant organique (par exemple, l'éther diéthylique ou diglyme) à des températures variant de -78 à 20°C . La troisième voie consiste à réduire un composé méthoxyborate de type $\text{NH}_4\text{B}(\text{OCH}_3)_4$ ou $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ par de l'alanate de lithium

LiAlH₄ ou par le composite LiH/AlCl₃, tout ceci se faisant en présence d'un sel d'ammonium (NH₄Cl) ; la réaction a lieu dans du tétrahydrofurane à 0°C [49,51].

La déshydrogénation de l'ammoniorborane est exothermique. La décomposition se fait par étape (Figure 7). Elle débute à des températures inférieures à 100°C mais la quantité de H₂ produite reste faible (6,5% en masse) [52,53]. La déshydrogénation finale de l'ammoniorborane sur l'intervalle de température 100-200°C produit théoriquement 13% en masse de H₂ [53]. Plus que de la déshydrogénation, il y a décomposition de l'ammoniorborane. Les sous-produits dépendent de la température de décomposition comme présenté dans les équations 13 à 16 :

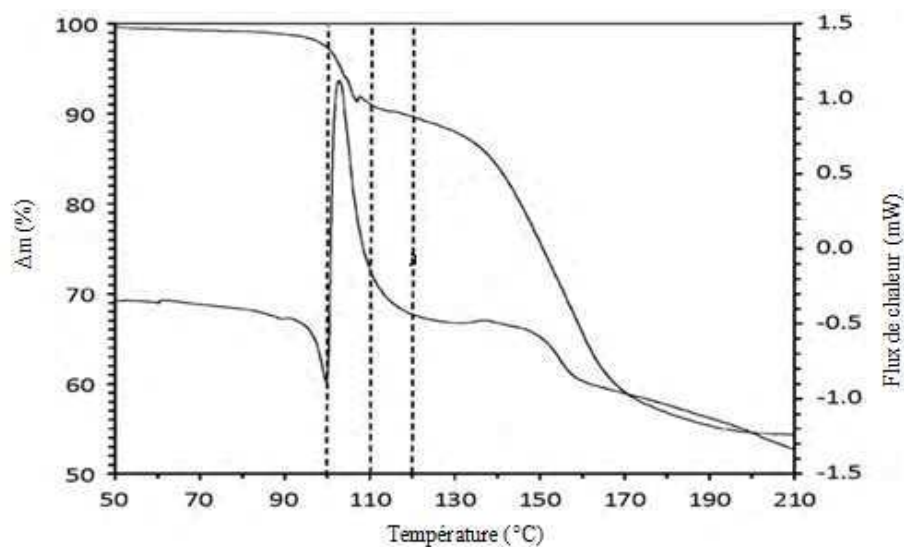


Figure 7. Décomposition de l'ammoniorborane NH₃BH₃ suivi par analyse thermogravimétrique (5°C.min⁻¹ sous N₂) [54].

En plus des sous-produits solides, il y a d'autres molécules gazeuses qui sont produites : le diborane B₂H₆ et la borazine B₃N₃H₆ [49]. Cette dernière est le sous-produit majoritaire, atteignant jusqu'à 50% en masse des émissions gazeuses avec les boranes les

moins stables [49]. Comme décrit ci-dessus, la déshydrogénation partielle de l'ammoniorane peut être induite thermiquement à l'état solide, mais pour optimiser le rendement de la déshydrogénation dans des conditions plus douces des dérivés ont été développés [54].

1.2.7. Les aminoboranes, dérivés de l'ammoniorane

Des efforts significatifs ont été déployés pour modifier chimiquement l'ammoniorane par substitution d'un des atomes d'hydrogène à caractère protique par un cation alcalin. Quand l'ammoniorane est mis en contact avec un hydrure alcalin (LiH, NaH, KH, CaH₂), la réaction se fait au cours d'un simple mélange ou d'un broyage assez doux [55-58]. Le groupe NH₃ de l'ammoniorane libère un H^{δ+} qui réagit avec l'hydrure alcalin pour former l'amidoborane alcalin, comme LiNH₂BH₃ ; du H₂ est libéré de manière concomitante [59]. La synthèse de LiNH₂BH₃ peut se faire par mécano-synthèse (comme introduit ci-dessus) [59,60] mais aussi dans un solvant organique comme le tétrahydrofurane [59].

L'analyse RMN à angle magique du noyau ¹¹B pour l'ammoniorane à l'état solide permet de voir un changement dans le déplacement chimique du groupe BH₃ (Figure 8). Le déplacement chimique pure est de -27 ppm [61] et passe à -19,7 ppm dans le LiNH₂BH₃ [62]. En outre, le signal quadrupolaire de BH₃ observé avec NH₃BH₃ (Figure 8a), signe d'un environnement anisotrope, disparaît au profit d'un signal unique de type gaussien, typique d'un environnement isotrope (Figure 8b). Ces modifications indiquent que l'environnement du groupe BH₃ est modifié par la substitution d'un H^{δ+} par le cation Li⁺ [62].

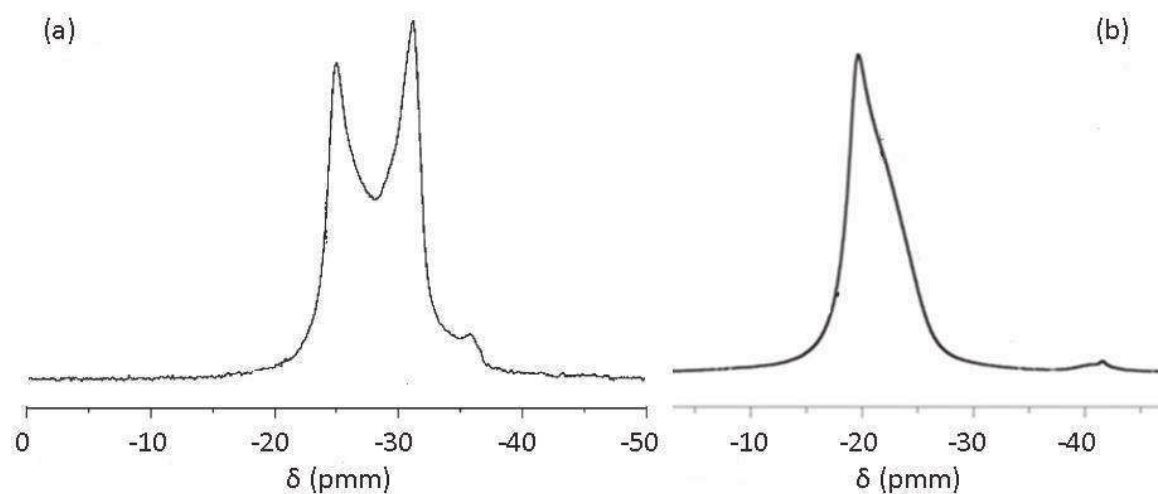


Figure 8. Spectre RMN à angle magique du noyau ¹¹B{¹H} pour : (a) NH₃BH₃ et (b) LiNH₂BH₃ [61,62].

LiNH₂BH₃ cristallise dans le système orthorhombique selon le groupe d'espace *Pbca*, avec des paramètres de mailles $a = 7,11274(6) \text{ \AA}$, $b = 13,94877(14) \text{ \AA}$, $c = 5,15018(6) \text{ \AA}$ et un volume $V = 510,970(15) \text{ \AA}^3$ [59]. Plus récemment, il a été synthétisé un nouvel allotrope de LiNH₂BH₃ qui cristallise également dans le groupe d'espace *Pbca* mais avec des paramètres de maille différentes, $a = 15,146(6) \text{ \AA}$, $b = 7,721(3) \text{ \AA}$, $c = 9,268(4) \text{ \AA}$ et un volume de $V = 1083,7(8) \text{ \AA}^3$, ce qui est le double du volume de la première phase. Ce nouvel allotrope est noté β -LiNH₂BH₃ pour le distinguer de la première maille notée α -LiNH₂BH₃ [59]. L'interaction la plus forte dans les deux structures est la liaison ionique formée entre le cation Li⁺ et l'atome d'azote dans l'anion amidoborane [NH₂BH₃]⁻ et H^{δ-} dans le groupe BH₃. Comme le montre la Figure 9a, la longueur de liaison dative Li–N dans α -LiNH₂BH_{3 est de 2,02 Å. Chaque Li⁺ est entouré par trois groupes BH₃ d'ions [NH₂BH₃]⁻ avec des distances Li–B sur l'intervalle entre 2,64 et 2,68 Å. La structure cristalline de β -LiNH₂BH₃ (Figure 9b) est un entrecroisement de deux couches LiNH₂BH₃ différentes orientées perpendiculairement à l'axe *a*, et ici les longueurs de liaison pour Li₁–N et Li₂–N sont respectivement de 1,93 et 2,04 Å [59].}

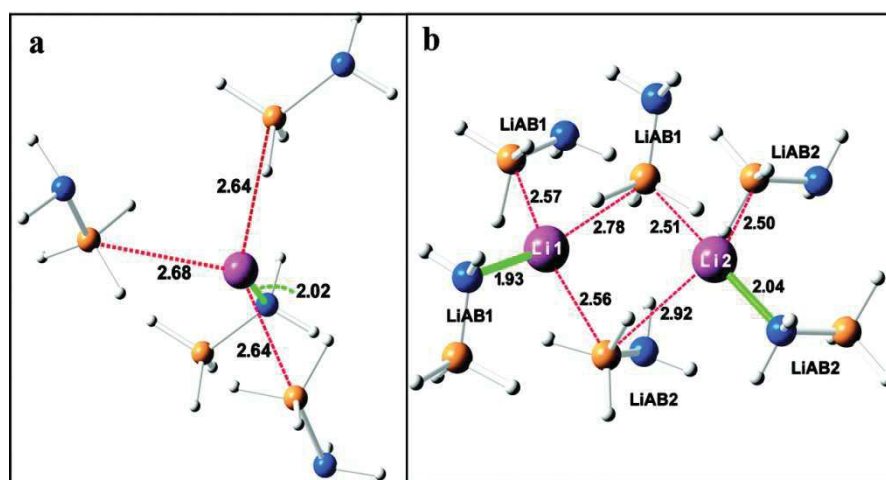


Figure 9. Structure cristallographique de LiNH₂BH₃ : (a) α -LiNH₂BH₃ ;(b) β -LiNH₂BH₃ [59].

La phase α -LiNH₂BH₃ et la phase β -LiNH₂BH₃ se déshydrogènent de la même façon. À 91°C, l'hydrogène produit est estimé à 8,8% en masse. À 180°C, 10,8% en masse de H₂ sont produits [59,60]. Les résultats de déshydrogénation de LiNH₂BH₃ montrent qu'il a des performances supérieures à NH₃BH₃ [59].

L'aminodoborane de sodium NaNH₂BH₃ est synthétisé comme l'est son homologue au lithium [59,63]. NaNH₂BH₃ cristallise dans une maille orthorhombique avec des paramètres

de maille $a = 7,4735(1) \text{ \AA}$, $b = 14,6452(1) \text{ \AA}$, $c = 5,6739(1) \text{ \AA}$, et un volume $V = 621,013(1) \text{ \AA}^3$ dans le groupe d'espace $Pbca$ [63]. La décomposition thermique de NaNH_2BH_3 est en deux étapes sur l'intervalle de température 55-87°C (Figure 10a), avec une première perte de masse de 2,8% à 55°C suivie d'une deuxième de 3,5% à 70°C. Deux pics exothermiques avec des températures d'apparition respectives de 57 et 78°C ont été observés (Figure 10b), mais le second signal est en fait composé de deux pics successifs, le premier étant superposé au second. En supposant que le rendement est de 100% et en considérant uniquement les deux pics principaux, les enthalpies sont de -14,3 et -19,9 kJ mol^{-1} [63].

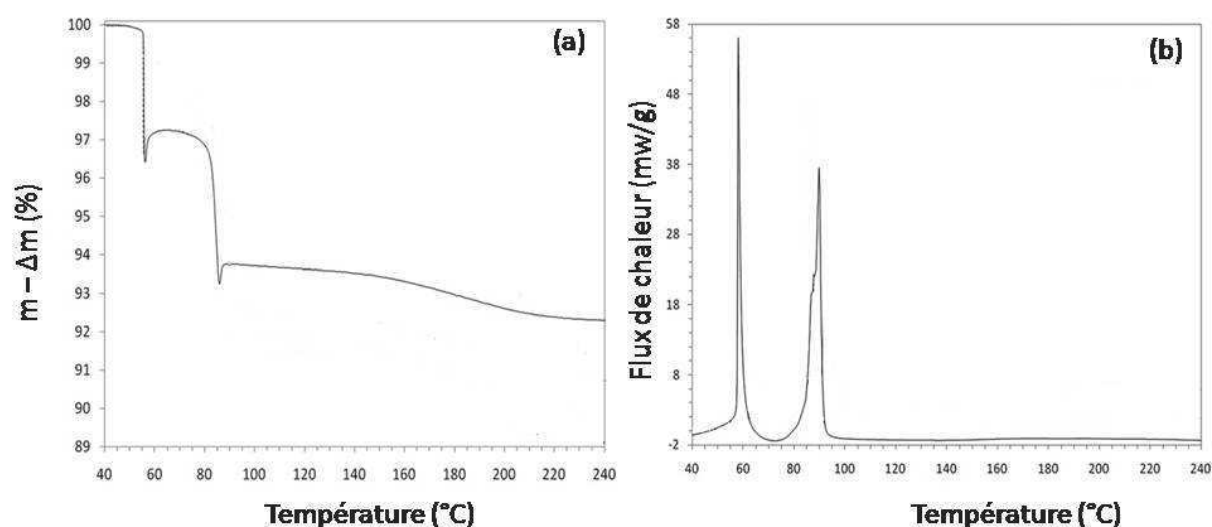


Figure 10. Décomposition thermique du NaNH_2BH_3 : (a) analyse thermogravimétrique ; (b) calorimétrie différentielle à balayage [63].

D'autres amidoboranes tels que KNH_2BH_3 et $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ ont été synthétisés suivant la même démarche de synthèse que celles vues pour LiNH_2BH_3 [64-66]. Ces matériaux présentent des températures de déshydrogénation équivalentes ou plus élevées que NH_3BH_3 : KNH_2BH_3 à 98°C, $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ à 120°C, et NH_3BH_3 à 100°C [63,65]. Une nouvelle série de dérivés a été exploitée. Ce sont les amidoboranes à cations mixtes comme $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ [67]. Le dérivé désorbe en deux étapes. La première étape commence à 113°C et produit 7,3% en masse de H_2 . D'autres gaz (NH_3 , B_2H_6 et $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$) ont été observés. Durant la seconde étape qui débute à 160°C, il n'y a que la libération de H_2 (5,8% en masse). Ces résultats montrent que $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ libère H_2 à des températures plus élevées que le NH_3BH_3 [67].

1.2.8. L'hydrazine borane

L'hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ présente une densité gravimétrique en hydrogène de 15,4 % en masse. Il est un bon candidat pour le stockage d'hydrogène. Il est considéré comme un dérivé de l'ammoniorborane, où le groupement NH_3 est remplacé par un groupement N_2H_4 . L'hydrazine borane contient 4 hydrogènes à caractère protique ($4H^{\delta+}$) et 3 hydrogènes de type hydrure ($3H^{\delta-}$) [68]. Sa température de fusion est proche de 60°C. Au-delà sa décomposition est lente et s'effectue sans période d'induction [68].

$N_2H_4BH_3$ a été synthétisé pour la première fois par Goubeau et Ricker à partir de $LiBH_4$ et $(N_2H_5)_2SO_4$ [69]. En 2009, Moury et coll. [68] ont amélioré cette synthèse pour atteindre un rendement supérieur à 80% et une pureté de 99,6%. Le spectre infrarouge de $N_2H_4BH_3$ (Figure 11a) est typique d'un matériau à base de bore et d'azote, avec de nombreuses bandes de vibration, en particulier celles aux régions d'élongation des liaisons N–H et B–H (2600-3500 et 2100-2600 cm^{-1}). Comparé au spectre de l'ammoniorborane, il est comparable, mais montre plusieurs bandes supplémentaires d'intensité différente. En particulier, il existe deux petites bandes à 1915 et 2015 cm^{-1} (région d'élongation B–H), ce qui suggère des interactions fortes entre H de BH_3 et H de N_2H_4 . Un autre exemple est la bande à 910 cm^{-1} dans la région d'élongation des liaisons N–N et BN–N [68].

Le spectre RMN du noyau ^{11}B d'une solution d'hydrazine borane (Figure 11b) montre un seul signal entre -20 et -17,1 ppm, confirmant un seul environnement BH_3 . Le spectre RMN du noyau $^{11}B\{^1H\}$ est un quadruplet (1:3:3:1) caractéristique de BH_3 ($^1J_{BH} = 94 \pm 1$ Hz) [67]. La présence du groupement N_2H_4 peut être vérifiée sur le spectre RMN du noyau 1H (Figure 11c) par l'intermédiaire de deux singulets à 3,44 ppm ($NH_2-NH_2-BH_3$) et 5,45 ppm ($NH_2-NH_2-NH_2-BH_3$). Le groupement BH_3 est confirmé par un quadruplet (1:1,1:1,1:1) centré à 1,41 ppm en raison du couplage hétéronucléaire entre ^{11}B et 1H . Il y a par ailleurs quelques petits signaux (trois visibles sur l'intervalle δ de 1,12-1,72 ppm et quatre superposés) ; ils sont attribués au couplage hétéronucléaire entre ^{10}B et 1H . Le spectre RMN du noyau ^{11}B de l'hydrazine borane à l'état solide (Figure 11d) montre deux signaux (dus à un couplage quadrupolaire) centrés à environ δ -24 ppm ; la netteté indique une cristallinité élevée [67].

L'hydrazine borane est un solide cristallin blanc qui cristallise dans une maille orthorhombique ($a = 12,9788(5)$ Å, $b = 5,0616(2)$ Å, $c = 9,5087(4)$ Å et $V = 624,65(5)$ Å³) avec le groupe d'espace $Pbcn$ [68]. La structure résolue révèle un réseau de liaisons intermoléculaires entre les $H^{\delta+}$ d'une molécule d'hydrazine borane et $H^{\delta-}$ d'une autre

molécule, ce qui explique l'état solide du matériau. La longueur d'une telle liaison N–H...H–B est de 2,246Å [68]. La longueur de la liaison dative N–B est de 1,596 Å. Elle présente principalement une caractéristique électrostatique, mais avec une contribution substantielle de covalence avec une grande population d'électrons d'environ 2,1 électrons et un petit don d'environ 0,05 électrons de la base de Lewis (N) à l'acide de Lewis (B) [68,69].

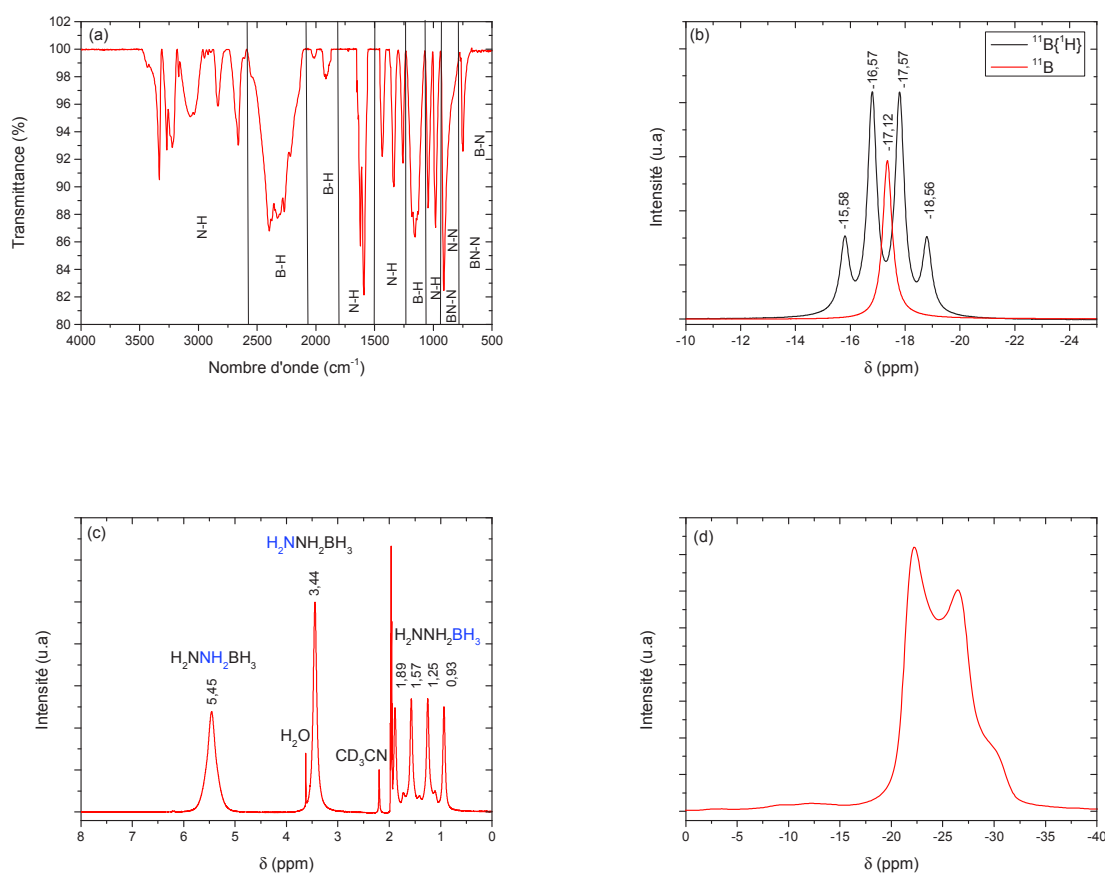


Figure 11. Structure moléculaire de l'hydrazine borane : (a) spectre infrarouge ; (b) spectre RMN du noyau ^{11}B et $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ du borane en solution ; (c) spectre RMN du noyau ^1H du borane en solution ; (d) spectre RMN du noyau ^{11}B du borane à l'état solide [68].

La déshydrogénation de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ par thermolyse dépend fortement de la température. Moury et coll. [68] ont analysé la décomposition thermique de l'hydrazine borane dans des conditions dynamiques ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), par analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage. Il a été confirmé (Figure 12) que la fusion a lieu à environ 60°C avec une enthalpie de $15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Simultanément $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ est déshydrogéné en faible quantité (1,2% en masse de H_2 à 95°C). La décomposition principale (perte de masse de 28,7%) semble en effet être composée de 2 étapes qui se chevauchent et se produit sur un large intervalle de température $105\text{-}160^\circ\text{C}$ avec une enthalpie de $20\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En conditions

isothermes, le dégagement de H₂ est lent et suit un parcours presque linéaire à basse température (65°C) alors que la libération de H₂ à 100°C est plus rapide [70].

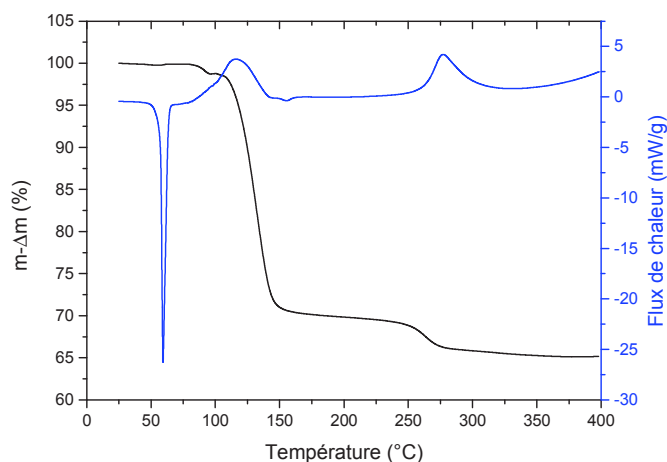


Figure 12. Décomposition thermique du N₂H₄BH₃ : analyse thermogravimétrique en noir; calorimétrie différentielle à balayage en bleu [68].

L'hydrazine borane pur ne convient pas au stockage solide d'hydrogène car il se décompose principalement à partir de 100°C et libère de l'hydrazine. De plus, la décomposition forme un résidu solide sensible au choc [71]. Dans le but de surmonter ces problèmes, des dérivés, les hydrazinidoboranes alcalins, ont été envisagés.

1.2.9. Hydrazinidoboranes alcalins

Le premier dérivé de N₂H₄BH₃ a été introduit par Wu et coll. [72] Ils modifièrent chimiquement l'hydrazine borane par LiH par mécano-synthèse. La formation du LiN₂H₃BH₃ est expliquée par la réaction de l'hydrure basique (H^{δ-}) du LiH avec un hydrogène protique (H^{δ+}) du groupe hydrazine, ce dernier étant remplacé par le cation Li⁺. Le spectre RMN du noyau ¹¹B de LiN₂H₃BH₃ (Figure 13) à l'état solide montre qu'il y a un environnement unique pour l'atome de bore, ce qui confirme l'absence de sous-produit à base de bore. Cet environnement est clairement modifié par rapport à celui dans N₂H₄BH₃. La modification est caractérisée par un décalage du déplacement chimique de -23,2 ppm pour N₂H₄BH₃ à -19,1 ppm pour LiN₂H₃BH₃. Le caractère quadripolaire du signal du premier borane est par ailleurs remplacé par un signal unique et gaussien (environnement isotropique pour le groupement BH₃) pour le second borane. Comme avec l'ammonia borane et les amidoboranes, ces changements sont caractéristiques de la formation d'un dérivé hydrazinidoborane [71].

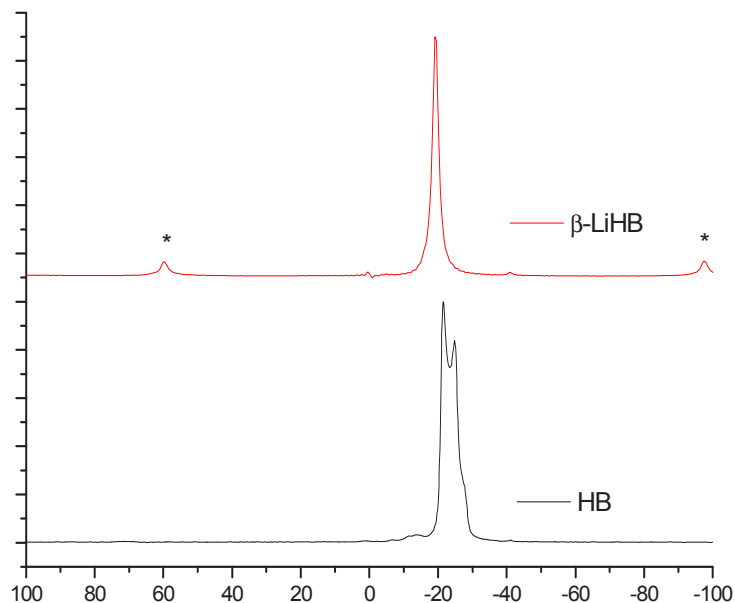


Figure 13. Spectres RMN du noyau ^{11}B de l'hydrazinodoborane du lithium $[\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3]$ à l'état solide. Le symbole * représente les bandes de rotation [71].

Moury et coll. [71] ont également travaillé à la synthèse de ce dérivé mais ils ont obtenus une seconde phase de $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ qu'ils nommèrent $\beta\text{-LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ (Figure 14). $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ est donc un matériau polymorphe avec une phase β , qui est la phase stable à basse température (groupe d'espace orthorhombique $Pbca$ et paramètres de maille $a = 10,25182(1)$ Å, $b = 8,47851(1)$ Å, $c = 7,46891(8)$ Å, et $V = 649,19(1)$ Å³). En ce qui concerne la phase précédente, appelée α , c'est une phase métastable à haute température (structure monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$, paramètres de mailles $a = 5,8503(1)$ Å, $b = 7,4676(1)$ Å, $c = 8,8937(1)$ Å, $\beta = 122,329(6)^\circ$, et $V = 624,65(5)$ Å³) [72].

La distance $\text{Li}\cdots\text{Li}$ diminue de 3,49 Å pour la phase β à 3,31 Å pour la phase α , expliquant la meilleure stabilité de la phase β . Dans la phase α , l'azote central conserve son hybridation tétraédrique sp^3 en remplaçant l'hydrogène protique par Li^+ avec une distance $\text{Li}-\text{N}$ de 2,105 Å. Li^+ interagit également avec la paire d'électrons libres de l'azote terminal d'un autre anion de $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$ avec une distance $\text{Li}\cdots\text{N}$ de 2,124 Å, et se coordonne avec deux autres unités BH_3 de deux anions $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$ voisins pour construire une coordination tétraédrique [71]. Dans la phase β , deux groupes BH_3 occupent deux coins dans l'environnement tétraédrique du cation Li^+ avec des distances $\text{Li}\cdots\text{B}$ de 2,624 et 2,622 Å respectivement. Li^+ est aussi coordonné par des atomes d'azote. La première coordination est faite par substitution de l'hydrogène protique par le Li^+ avec une distance $\text{Li}-\text{N}$ de 2,086 Å et

la deuxième coordination est faite par interaction de Li^+ avec la paire d'électrons libres de l'azote terminal avec une distance de 2,013 Å (Figure 15) [71].

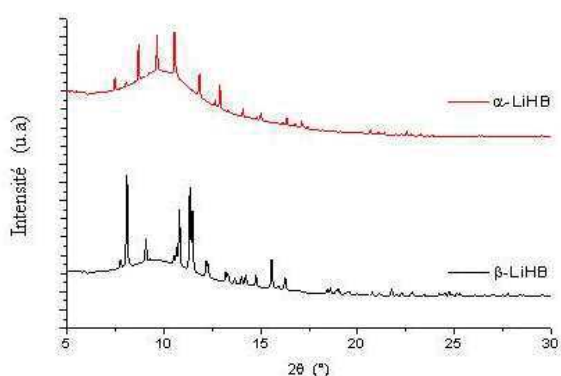


Figure 14. Diffractogrammes obtenus pour les phases α et β de $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ [71].

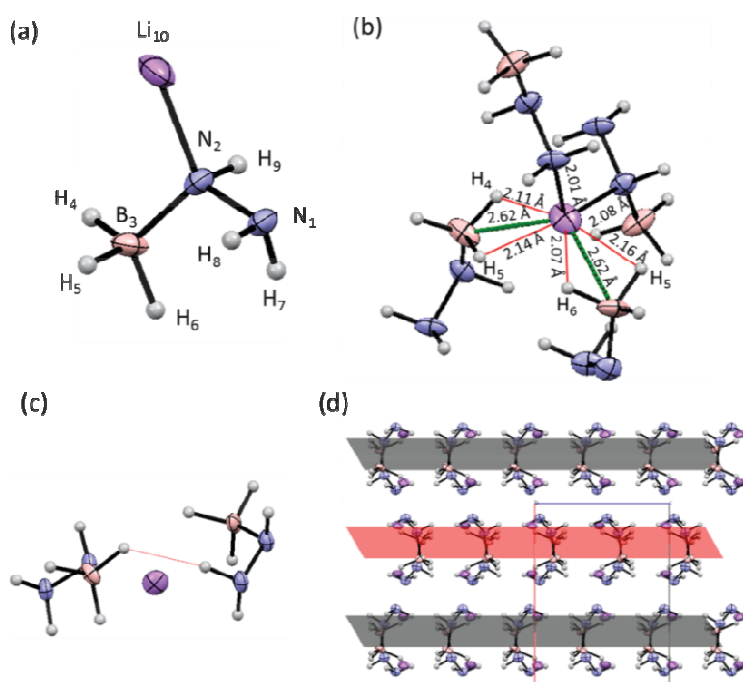


Figure 15. Les deux structures de $\beta\text{-LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$: (a) les unités asymétriques ; (b) la coordination du Li^+ ; (c) les liaisons intermoléculaires $\text{H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}$; (d) la représentation des plans parallèles [71].

La déshydrogénation thermique de $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ est plus intéressante que celle de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. Par analyse thermogravimétrique des deux phases (α et β), il a été constaté que la phase α commence à générer H_2 en dessous de 70°C mais la majeure partie de l'hydrogène est libérée entre 100 et 200°C [72]. En ce qui concerne la phase β , la décomposition commence à

40°C et suit un processus complexe sur l'intervalle 40-400°C [71]. Aucune trace d'hydrazine, de diborane ou de borazine n'est détectée. Dans des conditions isothermes, la phase β libère 2,6 équivalents de H₂ en 1 h à 150°C (contre 1,4 équivalent pour N₂H₄BH₃). En ce qui concerne la phase α , 2,4 équivalents de H₂ sont libérés en 1 h à 130°C [73].

L'hydrazinodoborane du sodium (NaN₂H₃BH₃) est un autre dérivé de N₂H₄BH₃. NaH réagit spontanément avec N₂H₄BH₃, l'enthalpie de réaction étant de -27,7 kJ.mol⁻¹ (comparée à -0,06 kJ.mol⁻¹ pour LiH+N₂H₄BH₃) [74] :



Cette valeur d'enthalpie impose une synthèse à basse température (<-30°C) [71]. Moury et coll. [75] ont synthétisé avec succès NaN₂H₃BH₃ (8,8% en masse de H) par simple mélange à -30°C (Eq. 17). Chua et coll. [73] ont synthétisé ce même dérivé dans le tétrahydrofurane mais dans un réacteur en acier inoxydable pour les hautes pressions. La structure cristalline de NaN₂H₃BH₃ a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre. Moury et coll. [75] proposent une structure monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$ et des paramètres $a = 4,97437(11) \text{ \AA}$, $b = 7,95806(15) \text{ \AA}$, $c = 9,29232(19) \text{ \AA}$, $\beta = 93,8137(11)^\circ$, et un volume de maille $V = 367,848(1) \text{ \AA}^3$. Chua et coll. [73] suggèrent une autre maille avec le même groupe d'espace : $a = 4,9809(1) \text{ \AA}$, $b = 7,9712(1) \text{ \AA}$, $c = 10,2607(1) \text{ \AA}$, $\beta = 115,117(1)^\circ$, et $V = 407,388(1) \text{ \AA}^3$. Na⁺ remplace l'un des H ^{δ +} protiques du N₂H₄BH₃ et il est ainsi entouré par 5 entités [N₂H₃BH₃]⁻ pour remplir sa sphère de coordination (Figure 16) [73].

A la différence de son analogue lithié, NaN₂H₃BH₃ commence sa déshydrogénation à environ 60°C. En dessous de 100°C, il est capable de libérer 6% en masse de gaz, principalement du H₂. De l'azote et des traces de NH₃ et de N₂H₄ ont été détectés. À 150°C, la perte de masse globale est de 7,6% en masse [73]. Dans d'autres travaux, Moury et coll. [75] ont montré que l'addition d'un excès de 5% en masse de NaH conduit à la formation d'un échantillon NaN₂H₃BH₃ qui est capable de libérer 8,8% en masse de H₂ pure à 160°C.

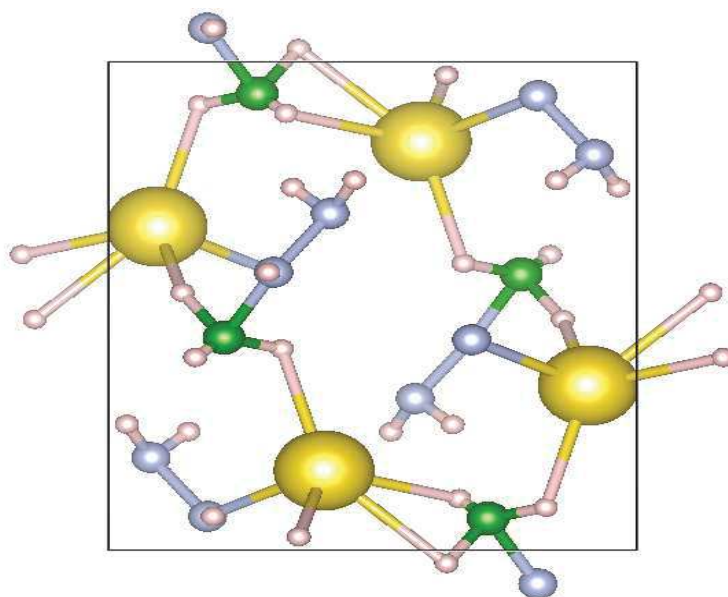


Figure 16. Structure cristallographique de $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ suivant l'axe a ; en jaune l'atome de Na, en vert l'atome de B, en gris l'atome de N et en rose l'atome de H [75].

Chuaet coll. [73] ont préparé l'analogue au potassium $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ en autoclave en utilisant le tétrahydrofurane comme milieu de dispersion (Eq. 18) :



Cette précaution est nécessaire car KH réagit violemment avec $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, l'enthalpie étant de $-70,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [73]. $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ cristallise dans une maille monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$. Les paramètres de mailles sont $a = 6,7085(1) \text{ \AA}$, $b = 5,8821(1) \text{ \AA}$, $c = 5,7665(1) \text{ \AA}$, $\beta = 108,2680(1)$ et $V = 227,546(1) \text{ \AA}^3$. $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ libère du H_2 à partir de 50°C et la perte de masse est de 7,3% à 180°C . Cette perte est due à la libération de H_2 principalement, avec une petite proportion de NH_3 . En conditions isothermes, à 88°C , $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ est capable de libérer 1,8 équivalents de H_2 en 1 h, tandis que $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ génère seulement 0,5 équivalent de H_2 [73].

Si on compare l'hydrazine borane et les différents hydrazinodoboranes pour quelques-unes de leurs propriétés de déshydrogénation, on peut remarquer que plus le rayon cationique est grand, plus la température de début de déshydrogénation est faible. La formation d'un dérivé alcalin conduit ainsi à un matériau plus approprié pour le stockage chimique de l'hydrogène. Les propriétés de déshydrogénation sont aussi améliorées en termes de cinétique de déshydrogénation et de pureté de H_2 .

1.2.10. Les clusters de bore

Le premier hydruure de bore stable est le diborane B_2H_6 [76,77]. Il est sous forme d'un liquide incolore à basse température et devient gazeux à température ambiante [77]. Avec un troisième atome de bore, l'hydruure de bore le plus stable est l'anion hydrotriborate $B_3H_8^-$ dont la charge est compensée par un cation alcalin (NaB_3H_8) [78] ou l'ion ammonium ($NH_4B_3H_8$) [79]. Parmi les hydruures de bore à l'état liquide à température ambiante, on peut citer le tétraborane (B_4H_{10}), le pentaborane (B_5H_9), le dihydropentaborane (B_5H_{11}) ou l'hexaborane (B_6H_{10}). En augmentant le nombre d'atomes de bore, les hydruures de bore sont des solides, appelés clusters de bore. Le mieux identifié est le décaborane ($B_{10}H_{14}$) [77].

La libération de H_2 par thermolyse de clusters de bore est lente et limitée à des températures élevées, ce qui est défavorable aux applications de stockage d'hydrogène [80]. Par exemple, $Li_2B_{12}H_{12}$ se décompose entre 250 et 500°C [80,81]. Limités en thermolyse, les clusters de bore ont été étudiés en hydrolyse. L'octahydrotriborate de sodium NaB_3H_8 en est un bon exemple. Il a une solubilité élevée dans l'eau (>74% en masse à température ambiante), contre 26% en masse pour NH_3BH_3 et 35% en masse pour $NaBH_4$, et il présente une bonne stabilité dans l'eau [80,81]. D'autres clusters de bore ont été étudiés. Safronov et coll. [82] ont considéré l'hydrolyse des *closo*- $K_2B_{10}H_{10}$ et *closo*- $K_2B_{12}H_{12}$ en présence d'un catalyseur au Rh à 80°C. Toutefois, les clusters de bore ne sont pas de bons candidats en comparaison de $NaBH_4$ et NH_3BH_3 . Ces derniers sont moins onéreux de par leur synthèse bien plus facile et abordable. En revanche, il existe d'autres perspectives d'applications pour ces clusters, notamment comme combustible anodique pour pile à combustible.

II. Combustible anodique liquide

Les piles à combustible liquide direct se sont révélées être des alternatives intéressantes aux piles à combustible à membrane échangeuse de protons à électrolyte polymère alimentées par H_2 . L'utilisation d'un combustible anodique liquide est un moyen de résoudre les problèmes scientifiques et technologiques liés à la production, au stockage et à la distribution du H_2 . Plusieurs exemples de combustibles anodiques liquides ont été signalés jusqu'à présent (Tableau 1) [83-85].

Tableau 1. Réaction d'oxydation et force électromotrice (f.é.m. en eV, par rapport à électrode normale à hydrogène (ENH)) de différents combustibles liquides [85].

Combustible	Réaction à l'anode	f.é.m. (eV)
Borohydrure de sodium	$\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$	1,64
Ammonia borane	$\text{NH}_3\text{BH}_3 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	1,62
Hydrazine	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	1,62
Acide formique	$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1,40
Diméthoxyméthane	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 16\text{H}^+ + 16\text{e}^-$	1,23
Ethylene glycol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	1,22
Méthanol	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	1,21
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$	1,15

Parmi les combustibles listés ci-avant, NaBH_4 est utilisé sous forme d'une solution aqueuse alcaline ($\text{pH} \geq 9$) [86,87]. Il a une forte densité énergétique ($9,3 \text{ Wh.g}^{-1}$) et peut théoriquement libérer 8 électrons [88]. Dans une pile à borohydrure direct, la solution de NaBH_4 alimente directement le compartiment anodique de la pile (Tableau 1) et l'oxydant (combustible cathodique) est alors l'oxygène de l'air. Le sous-produit d'oxydation est un borate ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) [89]. Dans les conditions réelles, l'oxydation du NaBH_4 produit en fait moins que les 8 électrons théoriques à cause de réactions de compétition faradique [90,91]. L'un des principaux problèmes rencontrés dans une pile à borohydrure direct est l'hydrolyse partielle de BH_4^- à la surface de l'anode [92], ce qui cause une perte de rendement. Les bulles d'hydrogène s'accumulent facilement entre l'électrode, l'anode et la membrane, ainsi, en raison de la réduction du contact du combustible, la productivité de l'oxydation du BH_4^- chute. De plus, cela provoque une résistance ohmique qui bloque le transfert d'ions à travers la membrane [93]. Un autre verrou est lié à la diffusion de l'anion borohydrure, très diffusif (petite taille). Il migre facilement à la cathode. Ce phénomène diminue significativement l'efficacité de la pile, et dépend de la composition de la membrane et de son épaisseur [93]. Par exemple, pour une membrane de type Nafion® et un électrocatalyseur en platine, la chute de potentiel enregistrée est égale à 0,11 V [94]. L'utilisation de membranes modifiées (à base de chitosan réticulé, de styrène, ou encore de polyéthylène basse densité) peut aider à diminuer cet effet [95,96]. Un troisième point à considérer est la complexité du processus d'oxydation qui n'est pas encore clairement expliqué [97,98]. Il est notamment supposé la formation d'un intermédiaire $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ [99] dont la formation n'a pas encore été explicitement démontrée. En outre, les sous-produits intermédiaires de réaction ont aussi tendance à s'adsorber et à polymériser à la

surface de l'anode, ce qui diminue le nombre de sites actifs [100]. La recherche d'un bon catalyseur favorisant l'oxydation directe est en cours [91,101]. Un dernier problème avec l'oxydation de NaBH_4 est la formation de NaBO_2 , un composé chimiquement stable et dont le recyclage en NaBH_4 est difficile et onéreux [83,102,103]. C'est le verrou le plus bloquant pour l'utilisation du NaBH_4 , aussi bien pour le stockage chimique de l'hydrogène que pour la technologie pile à combustible liquide.

Afin de surpasser les problèmes ci-dessus listés, de nouveaux matériaux à base de bore ont été étudiés comme combustible liquide [104]. Pylypko et coll. ont proposé la solution aqueuse alcaline de NaB_3H_8 [105]. Idéalement, l'oxydation de l'anion B_3H_8^- libérerait 18 électrons. L'oxydation théorique se fait comme suit (21):



L'oxydation sur une électrode en platine (Figure 17a) est caractérisée par trois pics d'oxydation: deux (a_1 et a_2) situés à -0,66 et 0,33 V par rapport à une électrode à hydrogène normalisée pendant le balayage positif et le troisième (c_1) sur le balayage négatif avec un potentiel de -0,13 V [105]. L'oxydation se fait de la même manière que pour l'anion borohydrure (BH_4^-). Le premier pic (a_1) est attribué à l'oxydation du H_2 produit par hydrolyse du B_3H_8^- . Il peut néanmoins être aussi attribué à l'adsorption dissociative des anions B_3H_8^- et la valorisation des H_{ad} . Le pic a_2 est dû à l'oxydation directe du B_3H_8^- ou à des intermédiaires générés en surface de l'électrode de platine. La valeur haute du potentiel du pic a_2 dans le B_3H_8^- par rapport au BH_4^- est probablement due à l'oxydation des atomes de bore impliqués dans les liaisons B-B ; cette hypothèse explique le pic c_3 observé à la réduction [91]. Le nombre d'électrons échangés est de 5,2 pour une électrode en Pt. Pour l'oxydation sur une électrode en or (Figure 17b), le procédé électrochimique commence par l'apparition du pic a_2 à 0,05 V par rapport à une électrode à hydrogène normalisée, suivi d'une large onde d'oxydation, notée a_3 . Sur le balayage négatif, il y a un pic anodique c_1 à 0,33 V [105]. La présence du pic a_3 est liée à l'oxydation des produits intermédiaires à la surface de l'électrode. Les pics a_2 et c_1 sont décrits de la même façon que pour l'électrode de platine [105]. Le nombre effectif d'électrons échangés est de 10,1 pour un total théorique de 18 [105].

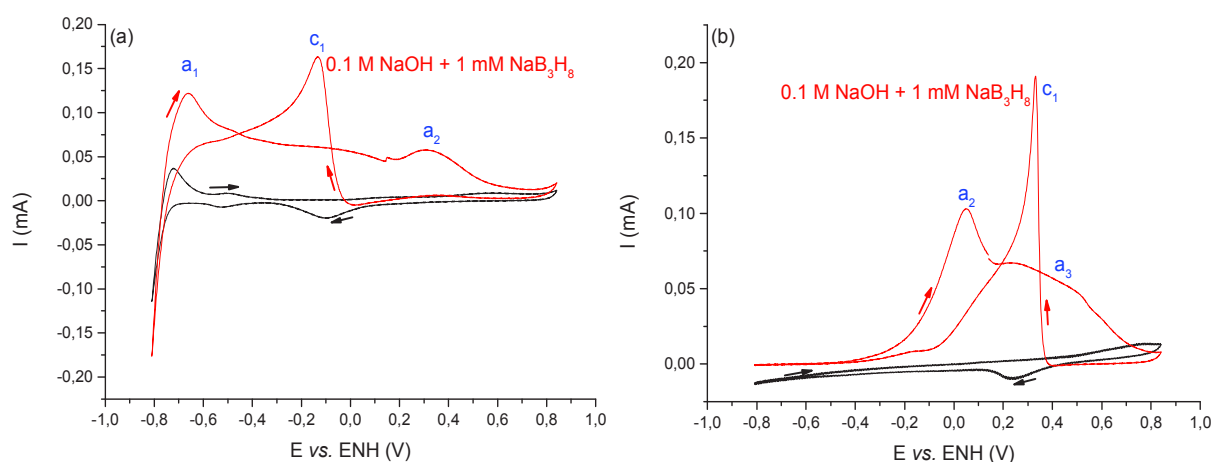


Figure 17. En rouge l'oxydation de l'anion $B_3H_8^-$: (a) voltampérométrie cyclique sur une électrode en platine ; (b) voltampérométrie cyclique sur une électrode d'or. En noir l'oxydation de l'électrolyte seul [105].

A ce jour, les seuls composés à base de bore étudiés comme combustibles liquides sont $NaBH_4$, NH_3BH_3 et NaB_3H_8 . Le premier et le troisième ont été brièvement discutés ci-dessus. Il existe deux problèmes majeurs avec ces composés. Le premier est la stabilité relative dans l'eau, une fraction du borane hydrolysant avec formation de H_2 , et l'hydrolyse accélérée en présence de l'électrode métallique. Le second problème est la formation de borates, c'est-à-dire de produits d'oxydation ayant des liaisons B–O dont la stabilité est équivalente à celle de la liaison C–O dans CO_2 [106,107]. Leur rehydrogenation (par recyclage) est donc énergétiquement défavorable, et le cycle énergétique ne peut être fermé. Dès lors, la viabilité des composés à base de bore pour cette application passe par une valorisation des borates ou alors par l'exploration de composés alternatifs contournant ce verrou.

III. Conclusion

Les matériaux à base de bore sont de bons candidats pour le stockage chimique de l'hydrogène grâce à leurs capacités gravimétriques élevées. Les borohydrures présentent une stabilité thermique élevée, ce qui limite leur utilisation en thermolyse. Pour ce qui est des boranes comme l'ammoniorborane et l'hydrazine borane, il libère, à l'état pur, des sous-produits gazeux qui polluent l'hydrogène libéré. Afin de pallier cela, ces boranes peuvent être déstabilisés par des hydrures alcalins pour former des dérivés amidoborane et hydrazinidoborane. Ces derniers présentent des propriétés de déshydrogénation bien plus

attrayantes. C'est dans ce contexte que s'inscrit mon travail de recherche. Nous avons travaillé sur la déstabilisation de l'hydrazine borane par un hydrure alcalino-terreux, l'hydrure de calcium CaH_2 , pour tenter de former l'hydrazinidoborane correspondant $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$. Contrairement aux dérivés alcalins, la synthèse a été difficile et les conditions de synthèse se sont avérées « inattendues ». Nous avons aussi travaillé sur un autre dérivé. Pour la première fois, nous avons exploré la déstabilisation de l'hydrazine borane par un amidure, le LiNH_2 qui, lui aussi, est un vecteur d'hydrogène.

Les composés $\text{LiNH}_2 + \text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ et $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ constitueront ainsi la première grande partie de ce manuscrit de thèse. Cette première partie est constituée de 2 chapitres, en accord avec le nombre de dérivés étudiés.

En plus du stockage chimique de l'hydrogène, les matériaux à base de bore sont utilisés comme combustibles anodiques pour des piles à combustible direct. Le premier qui a été utilisé dans la recherche contemporaine est NaBH_4 en solution aqueuse alcaline. Cependant, l'oxydation du NaBH_4 est en compétition avec l'hydrolyse, les deux réactions ayant lieu à l'anode. Plus récemment, une orientation vers l'oxydation de clusters de bore (qui théoriquement possèdent un nombre important d'électrons) a émergé. Les premiers résultats ont été obtenus pour l'oxydation de l'anion octahydrotriborate (B_3H_8^-). Cette première étude sur un cluster de bore a été initiée dans mon laboratoire. C'est donc dans cette dynamique que mon travail de thèse a exploré l'utilisation de clusters de bore plus lourds et plus stables (*closo*-decaborane $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{-2}$ et oxaborate $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$) comme combustible anodique potentiel.

Cette dernière étude constitue la seconde grande partie de ce manuscrit de thèse. Chaque un des chapitres est structuré de façon à inclure la partie expérimentale associée aux résultats présentés. Les 3 chapitres seront suivis d'une conclusion générale et d'une mise en perspectives de nos travaux sur la chimie du bore.

Références

1. U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schuth. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 6608-6630.
2. S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz. *Catal. Today*, 2007, **120**, 246-256.
3. S. Maus, J. Hapke, C. N.Ranong, E. Wuchner, G. Friedlmeier, D. Wenger. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2008, **33**, 4612-4621.
4. L. Zhou, Y. Zhou, Y. Sun. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2004, **29**, 319-322.
5. D. J. Durbin, C. Malardier-Jugroot. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2013, **38**, 14595-4617.
6. M. B. Ley, L. H. Jepsen, Y. Lee, Y. W. Cho, J. M. B. Von colbe, M. Dornheim, M. Rokni, J. O. Jensen, M. Sloth, Y. Filinchuk, J. E. Jørgensen, F. Besenbacher, T. R. Jensen. *Mater. Today*, 2014, **17**, 123-128.
7. http://tpe09.free.fr/partie3_2.php, visité le 03/03/2017.
8. G. Petitpas, P. Bénard, L. E. Klebanoff, J. Xiao, S. Aceves. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2014, **39**, 10564-10584.
9. A. C. Dillon, M. J. Heben. *Appl. Phys. A*, 2001, **72**, 133-142.
10. N. S. Bobbitt, J. Chen, R. Q. Snurr. *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 27328-27341.
11. <http://culturesciences.chimie.ens.fr>, visité le 23/02/2017.
12. <https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>, visité le 23/02/2017.
13. D. A. Gomez-Gualdrón, Y. J. Colon, X. Zhang, T.C. Wang, Y. S. Chen, J. T. Hupp, T.Yildirim, O. K. Farha, J. Zhang, R.Q. Snurr. *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 3279-3289.
14. E. Tsivion, J. R. Long, M. Head-Gordon. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 17827-17835.
15. J. P. Ortmannand, N. S. Kaisare. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, **41**, 342-354.
16. D. Saha, Z. Bao, F. Jia, S. Deng. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 1820-1826
17. J. Ren, H. W. Langmi, B. C. North, M. Mathe. *Int. J. Energ. Res.*, 2015, **39**, 607-620.
18. B. Ili, S. G. Wettstein. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **239**, 221-234.

19. E. D. Tekkaya, Y. Yurum. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, **41**, 9789-9795.
20. E. D. Tekkaya, Y. Yurum. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015, **40**, 7636-7643.
21. E. D. Tekkaya, Y. Yurum. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, **41**, 9828-9833.
22. G. Sethia, A. S ayari. *Carbon*, 2016, **99**, 289-294.
23. Y. Yuruma, A. Taralpa, T. N. Veziroglub. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2009, **34**, 3784-3798.
24. P. Jena. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 206-211.
25. C. J. Webb. *J. Phys. Chem. Solids*, 2015, **84**, 96-106.
26. T. Sadhasivam, H. Kim, S. Jung, S. Roh, J. Park, H. Jung. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2017, **72**, 523-534.
27. Y. Jia, C. Sun, S. Shen, J. Zou, S. S. Mao, X. D. Yao. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2015, **44**, 289-303.
28. J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, S. Liao. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2017, **42**, 289-311.
29. W. Liu, C. J. Webb, E. Mac, A. Gray. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, **41**, 3485-3507.
30. N. A. A. Rusman, M. Dahari. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, **41**, 1210-12126.
31. S. S. M. shahi, E. Mac. A. Gray, C. J. Webb. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, **41**, 3470-3484.
32. Y. Zhang, J. Li, T. Zhang, T. Wu, H. Kou, X. Xue. *J. Alloys Compd.*, 2017, **694**, 300-308.
33. B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2007, **32**, 1121-1140.
34. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 10967-10970.
35. G. Amica, P. A. Larochette, F. C. Gennari. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015, **40**, 9335-9346.
36. H. Morioka, K. Kakizaki, S. C. Chung, A. Yamada. *J. Alloys Compd.*, 2003, **353**, 310-314.

37. J. Huang, M. Gao, Z. Li, X. Cheng, J. Gu, Y. Liu, H. Pan. *J. Alloys Compd.*, 2016, **670**, 135-143.
38. H. W. Li, E. Akiba, S. Orimo, *J. Alloys Compd.*, 2013, **580**, 292-295.
39. M. Paskevicius, M. B. Ley, D. A. Sheppard, T. R. Jensen, C. E. Buckleya. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19774-19789.
40. P. Martelli, R. Caputo, A. Remhof, P. Mauron, A. Borgschulte, A. Zuttel. *J. Phys. Chem.*, 2010, **114**, 7173-7177.
41. H. X. Nunes, M. J. F. Ferreira, C. M. Rangel, A. M. F. R. Pinto. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, **41**, 15426-15432.
42. R. Mohtadi, A. Remhof, P. Jena. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2016, **28**. 1-19.
43. O. O. Friedrichs, A. Remhof, S. J. Hwang, A. Zuttel. *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3265-3268.
44. Y. Yan, A. Remhof, D. Rentsch, A. Zuttel. *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 700-702.
45. B. Zhai, X. Xiao, W. Lin, X. Huang, X. Fan, S. Li, H. Ge, Q. Wang, L. Chen. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, **41**, 17462-7470.
46. A. S. Christian, B. Minella, N. Fechler, M. Antonietti, H. J. Grafe, L. Schultz, B. Rellinghaus. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, **41**, 5540-5548.
47. D. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, Y. Cerenius, H. J. Jakobsen, F. Besenbacher, J. Skibsted, T. R. Jensen. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 6659-6663.
48. E. A. Nickels, M. O. Jones, W. I. F. David, S. R. Johnson, R. L. Lowton, M. Sommariva, P. P. Edwards. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 2817-2819.
49. J. F. Petit, P. Miele, U. B. Demirci. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, **41**, 15462-15470.
50. A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliu. *Science*, 2011, **331**, 1426-1429.
51. P. V. Ramachandran, B. C. Raju, P. D. Gagare. *Org. Lett.*, 2012, **14**, 6119-6121.
52. J. Zhang, C. Chen, S. Chen, Q. Hu, Z. Gao, Y. Li, Y. Qin. *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 322-329.

53. Y. Li, Y. Dai, X. Tian. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015, **40**, 9235-9243.
54. U. B. Demirci, S. Bernard, R. Chiriac, F. Toche, P. Miele. *J. Power Sources*, 2011, **196**, 279-286.
55. F. P. R. Sandra, U. B. Demirci, R. Chiriac, R. Moury, P. Miele. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2011, **36**, 7423-7430.
56. Y. Nakagawa, S. Isobe, Y. Ikarashi, S. Ohnuki. *J. Mater. Chem., A*, 2014, **2**, 3926-3931.
57. F. Leardini, J. R. Ares, J. Bodega, M. J. Valero-Pedraza, M. A. Banares, J. F. Fernandez, C. Sanchez. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 24430-24435
58. K. Shimoda, K. Doi, T. Nakagawa, Y. Zhang, H. Miyaoka, T. Ichikawa, M. Tansho, T. Shimizu, A. K. Burrell, Y. Kojima. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 5957-5964.
59. C. Wu, G. Wu, Z. Xiong, W. I. F. David, K. R. Ryan, M. O. Jones, P. P. Edwards, H. Chu, P. Chen. *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4319-4323.
60. X. Kang, Z. Fang, L. Kong, H. Cheng, X. Yao, G. Lu, P. Wang. *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 2756-2759.
61. A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid, T. Autrey. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1831-1836.
62. Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, Ping Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David. *Nature Mater.*, 2008, **7**, 138-141.
63. Z. Xiong, G. Wu, Y. S. Chua, J. Hu, T. He, W. Xu, P. Chen. *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 360-363.
64. H. V. K. Diyabalanage, T. Nakagawa, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Davis, B. L. Scott, A. K. Burrell, W. I. F. David, K. R. Ryan, M. O. Jones, P. Edwards. *J. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 11836-11837.
65. H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Scott, M. E. Bowden, B. L. Davis, A. K. Burrell. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 8995-8997.
66. J. Spielmann, G. Jansen, H. Bandmann, S. Harder. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **120**, 6386-6391.

67. Y. Nakagawa, K. Shinzato, T. Nakagawa, K. Nakajima, S. Isobe, K. Goshome, H. Miyaoka, T. Ichikawa. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2017, **42**, 6173-6180.
68. R. Moury, G. Moussa, U. B. Demirci, J. Hannauer, S. Bernard, E. Petit, A. van der Lee, P. Miele. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 1768-1777.
69. V. J. Goubeau, E. Ricker. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1961, **310**, 124-142.
70. T. Hugel, M. F. Kuhnle, D. Lentz. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **133**, 7444-7446
71. R. Moury, U. B. Demirci, V. Ban, Y. Filinchuk, T. Ichikawa, L. Zeng, K. Goshome, P. Miele. *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 3249-3255.
72. H. Wu, W. Zhou, F. E. Pinkerton, T. J. Udovic, T. Yildirimad, J. J. Rush. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7531-7535.
73. Y. Chua, Q. Pei, Xi. Ju, W. Zhou, T. J. Udovic, G. Wu, Z. Xiong, P. Chen, H. Wu. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 11244-11251.
74. S. Pylypko, J. F. Petit, S. Ould-Amara, N. Hdhili, A. Taihei, R. Chiriac, T. Ichikawa, M. Cretin, P. Miele, U. B. Demirci. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015, **40**, 14875-14884.
75. R. Moury, J.F. Petit, U. B. Demirci, T. Ichikawa, P. Miele. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015, **40**, 7475-7482.
76. H. Baures, H. A. Skepp, R. E. McCoy. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1003-1004.
77. B. Siegel, J. I. Mack. *J. Chem. Educ.*, 1957, **34**, 314-317.
78. A. C. Dunbar, J. A. Macor, G. S. Girolami. *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 822-826.
79. Z. Huang, X. Chen, T. Yisgedu, E. A. Meyers, S. G. Shore, J. C. Zhao. *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 3738-3742.
80. B. R. S. Hansen, M. Paskevicius, H. W. Li, E. Akiba, T. R. Jensen. *Coordin. Chem. Rev.*, 2016, **323**, 60-70.
81. J. L. White, R. J. Newhouse, J. Z. Zhang, T. J. Udovic, V. Stavila. *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 25725-25731.

82. A. V. Safronov, S. S. Jalisatgi, H. B. Lee, M. F. Hawthorne. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2011, **36**, 234-239.
83. Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, S. Suda. *J. Alloys Compd.*, 2005, **648**, 404-406.
84. E. H. Yu, X. Wang, U. Krewer, L. Li, K. Scott, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **5**, 5668-5680.
85. U. B. Demirci. *J. Power Sources*, 2007, **169**, 239-246.
86. R. L. Pecsok, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2862-2864.
87. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2011, **15**, 3980-4001.
88. C. Grimmer, M. Grandi, R. Zacharias, S. Weinberger, A. Schenk, E. Aksamija, F. A. Mautner, B. Bitschnauand, V. Hackera. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**, 885-890.
89. P. Y. Olu, N. Job, M. Chatenet. *J. Power Sources*, 2016, **327**, 235-257.
90. M. C. S. Escano, R. L. Arevalo, E. Gyenge, H. Kasai, *J. Phys. Condens. Matter.*, 2014, **26**, 353001-350015.
91. P. Krishnan, T. H. Yang, S. G. Advani, A. K. Prasad. *J. Power Sources*, 2008, **182**, 106-111.
92. Z. Huang, X. Chen, T. Yisgedu, J. C. Zhao, S. Shore. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2011, **36**, 7038-7042.
93. C. Ponce de Leon, F. C. Walsh, D. Pletcher, D. J. Browning, J. B. Lakeman. *J. Power Sources*, 2006, **155**, 172-181.
94. B. H. Liu, S. Suda. *J. Power Sources*, 2007, **164**, 100-104.
95. X. Yang, Y. Liu, S. Li, X. Wei, L. Wang, Y. Chen. *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 567-561.
96. H. Cheng, K. Scott, K. V. Lovell, J. A. Horsfall, S. C. Waring. *J. Membr. Sci.*, 2007, **288**, 168-174.
97. B. Molina-Concha, M. Chatenet, C. Coutanceau, F. Hahn. *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**, 223-226.
98. M. Chatenet, M. B. Molina-Concha, J. P. Diard. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 1687-1693.

99. F. H. B. Lima, A. M. Pasqualetti, M. B. Molina-Concha, M. Chatenet, E. A. Ticianelli. *Electrochim. Acta*, 2012, **84**, 202-212.
100. B. Molina-Concha, M. Chatenet. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 6130-6139.
101. B. Molina-Concha, M. Chatenet. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 6119-6129.
102. E. Y. Marrero-Alfonso, J. R. Gray, T. A. Davis, M. A. Matthews. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2007, **32**, 4723-4730.
103. A. E. Sanli, I. Kayacan, B. Z. Uysal, M. L. Aksu. *J. Power Sources*, 2010, **195**, 2604-2607.
104. E. Antolini, J. R. C. Salgado, E.R. Gonzalez. *Appl. Catal.*, 2006, **63**, 137-149.
105. S. Pylypko, A. Zadick, M. Chatenet, P. Miele, M. Cretin, U. B. Demirci. *J. Power Sources*, 2015, **286**, 10-17.
106. S. W. Benson, *J. Chem. Educ.*, 1965, **42**, 502-518.
107. T. L. Cottrell. *The Strengths of Chemical Bonds*, 1958.

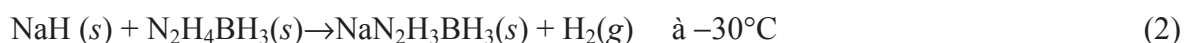
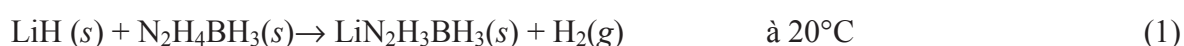
Hydrazinidoborane de lithium ammoniacal

I. Introduction

Dans la partie bibliographique précédente nous nous sommes attachés à faire l'inventaire des sources énergétiques. Parmi elle, les matériaux pour le stockage chimique de l'hydrogène tiennent une place de choix [1,2]. Certains de ces solides (par exemple à base de bore, d'azote ou d'aluminium) sont désormais bien connus [3,4]. Dans le cadre ce travail nous avons donc développé de nouveaux solides à base de bore en nous appuyant sur le savoir-faire reconnu de l'équipe, savoir-faire essentiellement fondé sur l'élément bore et les adduits amine-/hydrazine-borane.

Les composés les plus étudiés pour des applications de stockage chimique de l'hydrogène sont l'ammoniorborane NH_3BH_3 et l'hydrazine borane $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ [5-7]. Cependant l'utilisation de ces matériaux est limitée par des températures de décomposition élevées et l'émission de gaz toxiques comme l'ammoniac NH_3 et/ou l'hydrazine N_2H_4 (ainsi que le diborane B_2H_6 même si sa difficile détection par spectrométrie de masse est sujet à débat) [7,8]. Pour éviter la formation et la libération de ces composés non-désirés, des dérivés de l'ammoniorborane et de l'hydrazine borane ont été développés ces dernières années [9,10]. C'est dans ce contexte et avec ce but que nous avons travaillé : nous avons en effet développé de nouveaux dérivés de l'hydrazine borane, l'un d'entre eux étant l'objet principal de ce chapitre.

Le dérivé de l'hydrazine borane que nous avons ciblé est basé sur le principe suivant. Il consiste en la déstabilisation de l'hydrazine borane par l'amidure de lithium LiNH_2 à l'image de ce qui a été précédemment fait avec des hydrures alcalins tels que NaH et LiH pour la formation des hydrazinidoboranes alcalins $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ et $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ [10-12] :



L'utilisation de LiNH_2 par rapport à celle de LiH est théoriquement plus bénéfique en termes d'apport en hydrogène, plus important avec LiNH_2 (c'est-à-dire $2 \text{H}^{\delta+}$ versus $1 \text{H}^{\delta+}$). Il est en

effet attendu que LiNH_2 complexe avec $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ (sans perte de H_2) alors qu'avec LiH (Eq. 2) il y a réaction impliquant alors l'émission d'un équivalent H_2 .

Dans ce chapitre, nous décrirons donc nos principaux résultats sur la synthèse entre LiNH_2 et $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. Les solides et leurs protocoles de synthèse ainsi que les différentes caractérisations physico-chimiques réalisées sur ces matériaux seront décrits. Nous détaillerons par ailleurs le comportement thermique de ces solides qui est un point essentiel pour leur utilisation dans le stockage chimique de l'hydrogène. Enfin, nous terminerons par une partie consacrée aux aspects structuraux du nouveau matériau. Pour cela nous avons combiné les techniques suivantes, diffraction des rayons X, spectroscopie RMN et spectroscopie infrarouge.

II. Matériaux et méthodes

II.1. Protocoles de synthèse

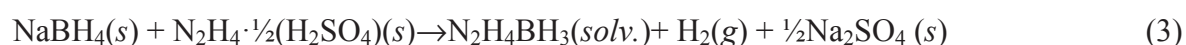
Comme la majorité des produits que nous avons utilisés, les boranes sont sensibles à l'humidité (ils sont susceptibles s'hydrolyser) et aux oxydants comme l'oxygène. Leur manipulation a donc systématiquement été effectuée sous atmosphère contrôlée en boîte à gants (MBraunM200B, sous argon sec tel que $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$ et $\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$) et/ou sur rampe mixte vide-argon.

II.1.1. Synthèse de l'hydrazine borane

Le matériau hydrazine borane $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ a été découvert en 1961 [13] mais sa synthèse n'avait pas été optimisée. Celle-ci l'a été récemment par un précédent doctorant de l'équipe [7]. Nous avons reproduit la voie de synthèse optimisée qui permet d'avoir un rendement de l'ordre de 80% et un produit d'une pureté supérieure à 99,5%.

La synthèse est réalisée à partir de borohydrure de sodium NaBH_4 (Sigma Aldrich, pureté 99%) et d'hémisulfate d'hydrazine $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) en solution dans le 1,4-dioxane ($\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_8$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) anhydre sur tamis moléculaire. Afin d'éviter toute oxydation lors de la synthèse, il est nécessaire de travailler en boîte à gants pour la pesée et le transfert des solides et sur rampe mixte vide-argon purifié pour l'ajout du solvant et la réaction. Afin d'augmenter leur réactivité, les poudres (NaBH_4 et $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$) sont préalablement et séparément broyées en boîte à gants à l'aide d'un

mortier. En effet, les deux solides ne sont pas solubles dans le dioxane et la réactivité se fait alors à l'état solide (grain à grain) dans un milieu liquide. L'utilisation du dioxane se justifie alors par la solubilité de $N_2H_4BH_3$ dans ce solvant. Dans une synthèse classique, la masse d'hydrazine hemisulfate est de 21,59 g, celle de $NaBH_4$ 10,12 g. Après broyage, tous deux sont transférés en boîte à gants dans un ballon tricol de type Schlenk d'un volume de 500 mL. Un barreau aimanté est également ajouté. Sur rampe mixte vide-argon, 150 mL de dioxane sont alors ajoutés sous agitation magnétique vigoureuse. La réaction commence rapidement, ce qui est suivi par un bullage caractéristique de la formation de H_2 . La réaction est effectuée à reflux durant 48 heures à $30^\circ C$. Sont ainsi obtenues une suspension de Na_2SO_4 et une solution de $N_2H_4BH_3$ dans le dioxane :



Le mélange est alors filtré sous atmosphère d'argon. Le résidu solide est lavé, toujours sous argon, avec 50 mL de dioxane frais. Le filtrat ainsi récupéré et maintenu sous gaz inerte est soumis ensuite à un vide primaire de façon à extraire le solvant, puis le sécher. Le séchage du solide quasi-sec est finalisé une nuit à température ambiante et sous vide dynamique. Le solide ainsi séché est ensuite stocké dans un pilulier sous atmosphère d'argon, lui-même stocké dans la boîte à gants.

II.1.2. Réaction entre l'amidure de lithium et l'hydrazine borane

Avec l'hydrazine borane obtenu, nous avons travaillé sur la synthèse d'un nouveau dérivé en suivant la stratégie déjà adaptée pour les dérivés alcalins (Eq. 1 et Eq. 2). Par exemple, le polymorphe $LiN_2H_3BH_3$, qui existe sous deux formes α et β , est synthétisé par broyage mécanique (alternance entre un temps de broyage et un temps de repos) [10,14]. Notre nouveau dérivé a donc été obtenu par mécano-synthèse (ou broyage mécanique), et ce à partir d'un mélange de $LiNH_2$ (Sigma Aldrich, 95%) et de $N_2H_4BH_3$. Pour ce faire, un broyeur à mouvement planétaire (Retsch, PM100), des bols de 50 mL en acier inoxydable et des billes de 10 mm de diamètre en acier inoxydable ont été utilisés. A noter que le bol et les billes sont systématiquement et préalablement nettoyés à l'éthanol et à l'acétone, puis séchés à $80^\circ C$ durant une nuit avant d'être introduits en boîte à gants. En outre, les billes sont changées après 3 utilisations.

Pour cette synthèse, plusieurs essais (d'optimisation des conditions de broyage et du rapport molaire entre les deux réactifs) ont été réalisés. Ne seront présentés ici que ceux qui

ont été concluants et reproductibles. Ils concernent les deux échantillons obtenus selon les rapports molaires $\text{LiNH}_2:\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ suivants : 1:1 et 1:0,75.

Le mode opératoire d'une synthèse est décrit ci-après. Les solides ont été pesés en boîte à gants. En tenant compte des rapports molaires ci-dessus cités, les masses totales en réactifs ont été fixées à 0,375 et 0,312 g respectivement. L'idée était de fixer la masse de LiNH_2 et d'adapter la masse de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. Les solides ainsi pesés ont ensuite été transférés dans le bol de broyage. La masse des billes utilisées a été d'environ 40 g de façon à ce que le rapport entre la masse des billes et celle des deux réactifs aient été de 1:107 et 1:125 respectivement. Le bol a alors été fermé et transféré vers le broyeur de mouvement planétaire. Le broyage a été effectué à température ambiante avec une vitesse de 300 tours par minute durant 40 minutes avec 10 cycles de broyages (2 minutes de broyage + 2 minutes de repos) ; cette intermittence entre le broyage et le repos a été faite dans le but d'éviter le chauffage des billes et du bol, et donc d'éviter une éventuelle dégradation des réactifs et/ou du produit de réaction. A la fin du broyage, le bol a été ouvert en boîte à gant. Le produit ainsi obtenu s'est avéré avoir un aspect de liquide très visqueux. Dès lors, celui-ci a été soumis à un vide primaire dynamique pendant une nuit, ce qui a finalement donné une sorte de pâte, quelque chose ressemblant à de la gomme à mâcher.

II.2. Caractérisations

La structure moléculaire des solides a été analysée en utilisant les spectroscopies infrarouge (IR) et à résonance magnétique nucléaire (RMN). Les spectres IR ont été enregistrés en mode réflexion totale atténuée plus communément appelée ATR avec un spectromètre Nicolet 710 permettant une résolution de 4 cm^{-1} avec une accumulation de 32 scans sur l'intervalle de nombre d'onde $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. La spectroscopie RMN-RAM (rotation à angle magique) du noyau ^{11}B ($128,37\text{ MHz}$; -10°C ; 20000 tr min^{-1}) a été effectuée sur un spectromètre Varian VNMR400 en utilisant un rotor en zircone (ZrO_2) de 2,5 mm de diamètre. Les rotors ont été remplis en boîte à gants.

La structure cristalline des solides a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre en utilisant le diffractomètre disponible au laboratoire (Panalytical XPERT; source Cu-K_α de longueur d'onde $\lambda = 1,54056\text{ \AA}$). Afin de préserver les échantillons des composants atmosphériques le porte échantillon est couvert par une feuille de Kapton. Les mailles et les structures ont été déterminées en utilisant les différents logiciels disponibles : DICVOL06 [15], JANA2006 [16] et FoX [17].

Le comportement thermique des solides a été étudié par analyse thermogravimétrique sur un appareil TA Instrument de type Q500 en utilisant une rampe de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Il est important de préciser ici que l'analyse thermogravimétrique est une technique de routine au laboratoire qui permet d'échantillonner les matériaux synthétisés pour l'application stockage chimique de l'hydrogène. Les conditions ont été établies de façon à valider ou non le potentiel de tous nouveaux matériaux. Nous avons aussi réalisé des analyses par calorimétrie différentielle à balayage sur un appareil TA Instruments 2920MDSC. Toutes les analyses ont été effectuées : (i) sous azote en utilisant un débit de 50 mL min^{-1} ; (ii) sur l'intervalle de température $25\text{-}300^{\circ}\text{C}$; (iii) en utilisant des creusets en aluminium munis d'un couvercle permettant de protéger les échantillons de l'humidité et de l'air durant leur transfert de la boîte à gants à l'appareil de mesure (le couvercle a été systématiquement percé juste avant le début de la manipulation afin de permettre l'évacuation des gaz produits durant le traitement thermique).

Les sous-produits gazeux de décomposition ont été analysés par microchromatographie (μCG) couplée avec spectrométrie de masse (SM, AgilentM200). Le spectromètre est équipé de deux colonnes : (i) tamis moléculaire ($12 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$; 5 \AA ; gaz vecteur Ar; 70°C ; pression de la colonne de tête fixée à $27,6 \text{ psi}$); (ii) colonne OV1 ($10 \text{ m} \times 0,15 \text{ mm i.d.}$; gaz vecteur He; 90°C ; pression de la colonne de tête fixée à $30,8 \text{ psi}$). Cette analyse des gaz a été effectuée par le Dr. Rodica Chiriac de l'Université de Lyon dans le cadre d'une collaboration avec un de mes encadrants.

III. Résultats et discussion

Afin de faciliter l'identification des différents échantillons que nous avons synthétisés pour les différents rapports molaires $\text{LiNH}_2\text{:N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ nous les nommerons simplement :

- **1** pour le rapport molaire 1:1 ;
- **2** pour le rapport molaire 1:0,75.

III.1. Résultats de spectroscopie RMN

La Figure 1 présente les spectres RMN du noyau ^{11}B des solides obtenus et celui du réactif $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. Avec ce dernier, le spectre RMN présente un signal dédoublé centré à un déplacement chimique de -24 ppm . Ce dédoublement est dû à un couplage quadripolaire expliqué par un noyau possédant un spin supérieur à $\frac{1}{2}$, comme c'est le cas du noyau ^{11}B (spin

de 3/2). Le moment dipolaire magnétique conduit à une répartition non sphérique de la distribution de la charge autour du noyau provoquant un gradient de charge électrique qui interagit avec la charge nucléaire et donc le couplage observé [10]. Un tel signal est caractéristique d'un environnement anisotrope pour le groupement BH₃ [10,12].

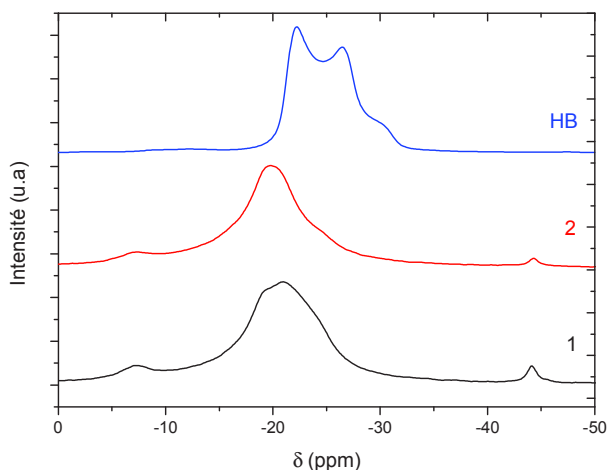


Figure 1. Spectres RMN-RAM du noyau ¹¹B des composés N₂H₄BH₃ (noté HB), **1** et **2**, tous trois à l'état solide.

Avec les échantillons numérotés **1** et **2**, les spectres montrent une évolution du signal. On ne retrouve plus le signal caractéristique d'un couplage quadripolaire. Au contraire, le signal est unique et de type Gaussien. Il suggère un seul environnement de bore à ce déplacement chimique, et surtout un environnement BH₃ isotrope pour lequel l'effet quadripolaire a disparu [10,12]. En d'autres termes, les groupements BH₃ seraient plus distants qu'ils ne le sont dans N₂H₄BH₃. Cette observation est en accord avec celles faites pour les dérivés alcalins de N₂H₄BH₃ [10,12,18]. A noter aussi que le déplacement chimique pour les nouveaux solides est de -19,1 ppm (contre -23,2 ppm pour N₂H₄BH₃), ce qui est dû à la diminution de la constante d'écran induite par la densité électronique autour de l'atome de bore à cause de l'interaction du lithium avec les hydrures du BH₃ [10].

Pour **1** et **2**, on remarque aussi la présence de deux signaux additionnels. Le premier se trouve à un déplacement chimique de -45 ppm, qui est typique d'un environnement BH₄⁻ [19]. Le second est situé à -9 ppm. Il peut être attribué à un environnement N₂BH₂ ou N₃BH [19]. Il existe deux explications plausibles pour justifier ces deux environnements différents. La première est la formation d'un dimère comme c'est le cas avec NH₃BH₃. En effet, il est clairement établi que NH₃BH₃, avant décomposition, interagit avec une autre molécule pour

former un dimère ionique, le diammoniate de diborane $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3^+][\text{BH}_4^-]$ [20,21]. Un dimère ionique issue de l'interaction de deux molécules $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ est possible ; on pourrait suggérer la formule $[\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_2\text{N}_2\text{H}_4^+][\text{BH}_4^-]$ [7]. L'autre explication est la décomposition d'une partie des groupements BH_3 de la nouvelle phase lors du broyage mécanique (cela a également été observé avec NH_3BH_3 [22]) ou la décomposition des groupes BH_3 de l'excès de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. Il est possible qu'une fraction de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ interagisse avec LiNH_2 pour former la nouvelle phase tandis qu'une autre fraction se décompose.

III.2. Résultats de spectroscopie IR

Les spectres IR sont montrés à la Figure 2. Les empruntes IR des échantillons **1** et **2** sont différents de celui de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, ce qui suggère une évolution de ce dernier vers une (des) nouvelle(s) phase(s) et confirme les résultats de spectroscopie RMN.

Les spectres des nouveaux solides présentent une bande à 780 cm^{-1} . Par analogie avec le spectre de $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$, et en comparaison à celui de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ pour lequel la bande est centrée à 750 cm^{-1} , cette bande est attribuée aux liaisons B–N [12]. Le décalage de 30 cm^{-1} de cette bande est dû à la substitution d'un $\text{H}^{\delta+}$ du groupement N_2H_4 par Li^+ .

Par rapport au spectre de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, les bandes d'élongation N–H sont assez différentes. On observe d'abord la disparition des bandes à bas nombre d'onde (2830 et 2660 cm^{-1}) et celle de la large bande centrée à 3000 cm^{-1} . Celles-ci sont généralement attribuées aux liaisons $\text{H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}$ intermoléculaires non colinéaires [23]. Il y a par ailleurs la disparition des bandes fines aux hauts nombres d'onde (3260 et 3210 cm^{-1}) qui correspondent à la signature de liaisons N–H appartenant à un réseau intramoléculaire [23] dans $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. Enfin, la bande très fine à 3330 cm^{-1} se situe à un nombre d'onde proche de celui correspondant au mode de vibration des liaisons N–H de NH_3 en phase gazeuse (3335 cm^{-1}). Sa présence dans les échantillons peut donc être attribuée à de l'ammoniac complexant. De ces observations, nous pouvons conclure deux choses : il y a substitution de $\text{H}^{\delta+}$ par Li^+ , ce qui conduit à une modification des interactions intra-/inter-moléculaires entre les atomes d'hydrogène, et, de l'ammoniac aurait été formé et celui-ci agirait comme complexant.

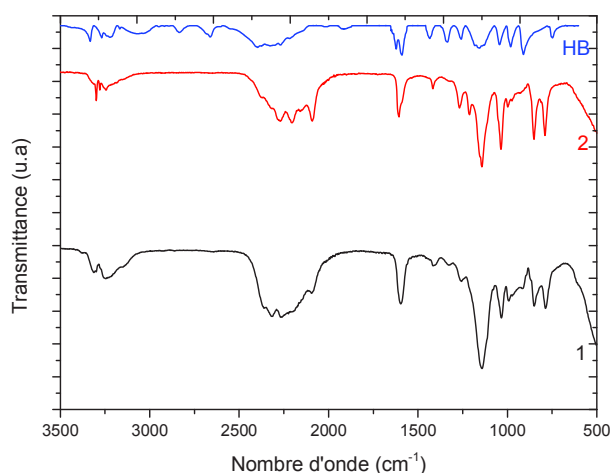


Figure 2. Spectres IR des composés $N_2H_4BH_3$ (noté HB), **1** et **2**.

A noter que la formation et la présence d'ammoniac permet de mieux appréhender l'état de liquide visqueux des solides synthétisés par broyage. En effet, il est connu que NH_3BH_3 et $N_2H_4BH_3$ complexent très facilement l'ammoniac. Avec NH_3BH_3 , jusqu'à 6 molécules de NH_3 peuvent être « piégées », ce qui conduit à un composé d'aspect liquide visqueux [24]. En d'autres termes, notre nouvelle phase serait constituée de x molécules de NH_3 complexant un dérivé de $N_2H_4BH_3$.

Les spectres IR montrent d'autres différences en accord avec notre précédente conclusion. La bande à 1615 cm^{-1} sous la forme d'un signal dédoublé et correspondant au cisaillement de la liaison N–H de NH_2 dans $N_2H_4BH_3$ reste visible pour les échantillons **1** et **2** mais sous la forme d'un signal unique. Les bandes relatives aux oscillations des liaisons N–H à $1045\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ se retrouvent dans les deux échantillons sur l'intervalle $1045\text{--}850\text{ cm}^{-1}$.

Les bandes d'élongations des liaisons B–H pour les solides **1** et **2** s'étendent entre $2500\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ comme dans le cas du dérivé $LiN_2H_3BH_3$ [10]. L'intervalle est 2500 et 1900 cm^{-1} pour $N_2H_4BH_3$. Cette modification est due à la substitution d'un $H^{\delta+}$ par Li^+ , ce qui a pour effet d'amplifier l'élongation des liaisons B–H à basse longueur d'onde autorisant ainsi une distribution de densité de charge isotrope [10]. Ceci n'est possible que grâce aux interactions $Li^+ \cdots H^{\delta+}$, pour lesquelles le lithium augmente la polarité de la liaison B–H. La conséquence est une liaison plus longue que dans $N_2H_4BH_3$ et une attraction de la distribution de charge vers les hydrures [10]. Ces résultats confirment ainsi les résultats obtenus par spectroscopie RMN.

III.3. Résultats d'analyse thermogravimétrique

Les comportements thermiques de **1** et **2** ont été étudiés par analyse thermogravimétriques et les courbes obtenues ont été comparées à celles des précurseurs (Figure 3). Les profils de **1** et **2** sont assez semblables jusqu'à la température de 200°C. La différence majeure s'observe au-delà, c'est-à-dire au-dessus de 200°C, température à partir de laquelle LiNH₂ décompose. Ce dernier est assez stable dans nos conditions opératoires. La perte de masse observée n'est que de 2,5% en masse entre 150 et 300°C. Dans la suite de cette section, dans un souci de clarté, nous ne discuterons que de **1** et de N₂H₄BH₃ pour l'intervalle de température 25-200°C parce que **1** et **2** ont un profil équivalent. Au-delà de la température de 250°C, **1** et **2** seront comparativement discutés.

La décomposition de N₂H₄BH₃ commence à environ 65°C. S'ensuit une décomposition plutôt complexe de 3 étapes apparentes : entre 65 et 95°C avec une perte de masse de 1,2% dû à du H₂ pur ; entre 95 et 160°C avec une perte de masse de 28%, majoritairement attribué à de la libération de N₂H₄ ; au-dessus de 250°C avec une perte de masse de 4,3% [7].

La décomposition de **1** (et aussi celle de **2**) est différente. Le processus semble être plus complexe du fait de la présence de 3 phases. **1** décompose à partir de 65°C et cette décomposition continue jusque 300°C, avec un changement de pente net à 200°C (il y a aussi des variations de pente avant cette température mais elles sont faibles et peuvent être négligées ici). A environ 105°C, la perte de masse avec **1** est supérieure à celle observée avec N₂H₄BH₃, se qui peut être expliqué par l'émission de molécules complexant comme NH₃. L'observation la plus remarquable est l'absence d'une grande perte de masse entre 100 et 160°C. La décomposition de **1** est donc moins importante que celle de N₂H₄BH₃, laissant suggérer peu ou pas d'émissions de N₂H₄. Ceci est conforme avec la stabilisation apportée par Li⁺ dans le cas des dérivés de NH₃BH₃ [25] et N₂H₄BH₃ [10]. Au-dessus de 200°C, les profils d'analyses thermogravimétriques de **1** et **2** montrent des pertes de masse plus rapides et ceci peut être attribué à la présence de LiNH₂ dans les deux composés.

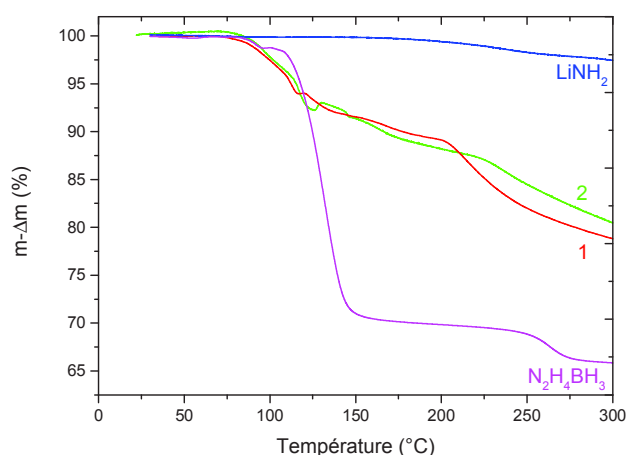


Figure 3. Courbes d'analyses thermogravimétriques de LiNH_2 , $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, **1** et **2**.

La perte de masse totale à 300°C pour $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, **1** et **2** est d'environ 35, 19 et 21% respectivement. L'ajout de LiNH_2 à $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ conduit donc à un dérivé plus stable, mais dont la perte de masse est supérieure à la proportion massique en hydrogène dans un composé $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ (voir ci-après pour cette structure moléculaire proposée) avec par exemple $x = 1$ (13% en masse). La libération de NH_3 complexant et une probable décomposition de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ en N_2H_4 permettraient d'expliquer les pertes de masse de 19 et 21%.

III.4. Analyses des gaz de décomposition

Les gaz libérés lors de la décomposition thermique de **1** et **2** ont été analysés par $\mu\text{CG-SM}$ (Figure 4). Les résultats obtenus par cette technique confirment les hypothèses avancés lors de l'interprétation des profils d'analyses thermogravimétriques. La décomposition est complexe. Sur l'intervalle $65\text{-}107^\circ\text{C}$, il est possible d'identifier H_2 et NH_3 dont les valeurs m/z sont 2 et 17 respectivement. Avec **1** et **2**, NH_3 est libéré le premier, suivi de H_2 . Cela confirme la présence de NH_3 ayant un caractère complexant. Au-delà de 100°C , il y a formation de H_2 et de NH_3 . Cette nouvelle émission de NH_3 est certainement due à une décomposition de **1** et **2**. Il y a aussi une émission de NH_3 entre 250 et 300°C . Celle-ci est cette fois attribuée à la décomposition de LiNH_2 . Pour ce qui est du H_2 , il s'en forme très peu après 250°C .

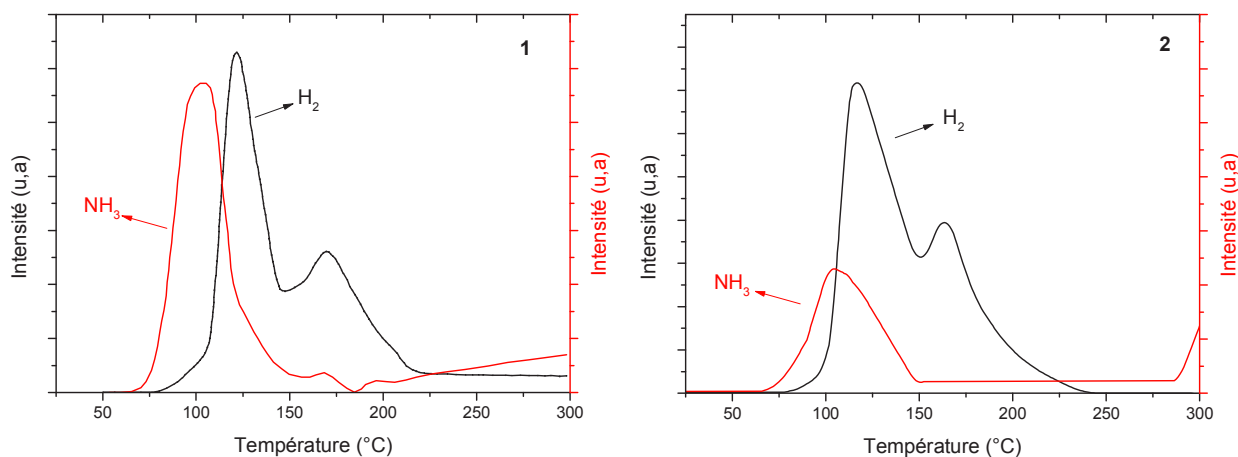
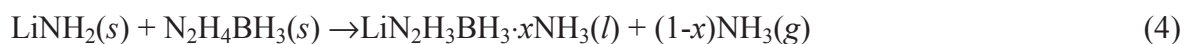


Figure 4. Suivi de NH_3 ($m/z = 17$) et H_2 ($m/z = 2$) par $\mu\text{CG-SM}$, pour **1** et **2**. Vitesse de balayage 1°min^{-1}

Sur la base des précédentes observations, nous proposons la séquence réactionnelle suivante pour décrire la réaction équimolaire entre LiNH_2 et $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ (échantillon **1**) :



Dans le cas d'une réaction en défaut de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, la séquence serait alors (échantillon **2**): $\text{LiNH}_2(s) + 0,75\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3(s) \rightarrow 0,75\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3(l) + 0,25\text{LiNH}_2(s) + (0,75-x)\text{NH}_3(g)$ (5)

Dans les deux cas, les $(1-x)$ et $(0,75-x)$ moles de NH_3 sont supposés complexés $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ lors de la synthèse et seraient évacués lors du « séchage » post-synthèse (lors du vide dynamique imposé aux échantillons). Concernant les x mole de NH_3 du complexe, elles sont libérées lors du chauffage entre 50 et 150°C (résultats d'analyses thermogravimétriques).

Ce que nous pouvons dire de ces résultats est que la décomposition thermique du composé $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ ne génère pas de sous-produits comme l'hydrazine (N_2H_4) ou le diazote (N_2), comme c'est le cas avec la décomposition du $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. Néanmoins, la décomposition de $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ est à l'origine de l'émission d'ammoniac (NH_3), cet ammoniac ayant une double origine. Une partie de NH_3 est la partie de complexation de $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ et l'autre partie est issue de la décomposition de notre échantillon.

III.5. Résultats de Calorimétrie Différentielle à Balayage

Les résultats de la calorimétrie différentielle à balayage (Figure 5) confirment l'occurrence d'un processus de décomposition complexe à plusieurs étapes. L'absence d'un phénomène endothermique aux environs de 65°C nous permet de constater que $N_2H_4BH_3$ aurait complètement réagi avec $LiNH_2$ par broyage mécanique puisque à cette température il est généralement observé un signal endothermique relatif à la fusion du borane [7]. Ce résultat est en outre confirmé par $\mu CG-SM$. Il y a en effet l'absence de H_2 qui est généré concomitamment à la fusion pour le borane pur [7].

La courbe de la calorimétrie différentielle à balayage montre, en l'occurrence, 4 étapes de décomposition exothermique. Dans le cas de l'échantillon **1** et avec une vitesse de scan de $5^\circ C \cdot min^{-1}$, on peut distinguer 3 étapes majeures (les plus exothermiques) et une autre que l'on peut qualifier de mineure. Les trois pics majeurs sont centrés à 119,5, 145,6 et $180,5^\circ C$. Comparés aux résultats de la $\mu CG-SM$, les deux premiers signaux sont attribués à la libération simultanée de H_2 et de traces de NH_3 , et le troisième est attribué à l'émission de NH_3 par décomposition du $LiNH_2$. Le pic de faible intensité et à une température inférieure à $100^\circ C$ est vraisemblablement dû à la libération de NH_3 complexant. Pour l'échantillon **2** avec une vitesse de balayage de $5^\circ C \cdot min^{-1}$, nous observons trois pics de décomposition exothermique bien définis à 101,3, 144,1 et $169,5^\circ C$. Ils sont expliqués de la même manière que pour l'échantillon **1**. L'épaule exothermique aperçue en dessous de $100^\circ C$ est liée à l'émission du NH_3 complexant.

Les différentes analyses thermiques que nous avons effectuées nous ont permis d'avoir une idée précise de l'effet de substitution d'un hydrogène protique $H^{\delta+}$ par un cation Li^+ dans la structure de l'hydrazine borane. Elle permet un renforcement de la liaison B-N qui se retrouve plus difficile à rompre [14]. Ainsi, nous avons constaté que les étapes de déshydrogénation possèdent des barrières énergétiques faibles, notamment plus faibles que pour d'autres boranes comme $\alpha-LiN_2H_3BH_3$. Ceci favorise la libération d'hydrogène. L'avantage majeur de notre matériau $LiN_2H_3BH_3 \cdot xNH_3$ en comparaison à l'hydrazineborane est la suppression d'émission d'hydrazine et de diazote, ainsi qu'une diminution des émissions d'ammoniac de décomposition.

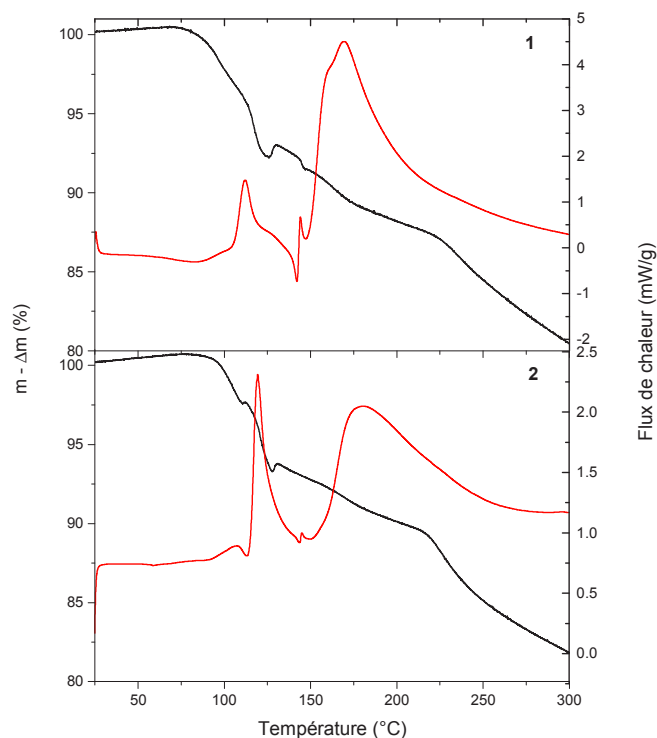


Figure 5. Superposition des courbes d'analyses thermogravimétriques et de calorimétrie différentielle à balayage des échantillons **1** et **2**.

III.6. Résultats de diffraction des rayons X et de la résolution structurale

Les différentes phases cristallines obtenues après mécano-synthèse ont été caractérisées par DRX. La Figure 8 montre les diffractogrammes obtenus pour les échantillons **1** et **2**. Avec le second composé, nous observons un mélange de trois phases: (i) le précurseur LiNH_2 ; (ii) le réactif $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$; et (iii) une nouvelle phase. L'échantillon **1**, quant à lui, semble présenter la nouvelle phase plus cristalline avec une très faible proportion de LiNH_2 et de $\text{N}_2\text{H}_4\text{NH}_3$. La comparaison qualitative des diffractogrammes montre une différence de proportion entre ces trois phases en fonction du mélange de départ. Les informations structurales (que nous avons détaillé dans les paragraphes précédents) croisées avec les diffractogrammes des solides de référence $\alpha\text{-LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ et $\beta\text{-LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ montrent que le composé obtenu dans **1** et **2** est bien une nouvelle phase (Figure 10).

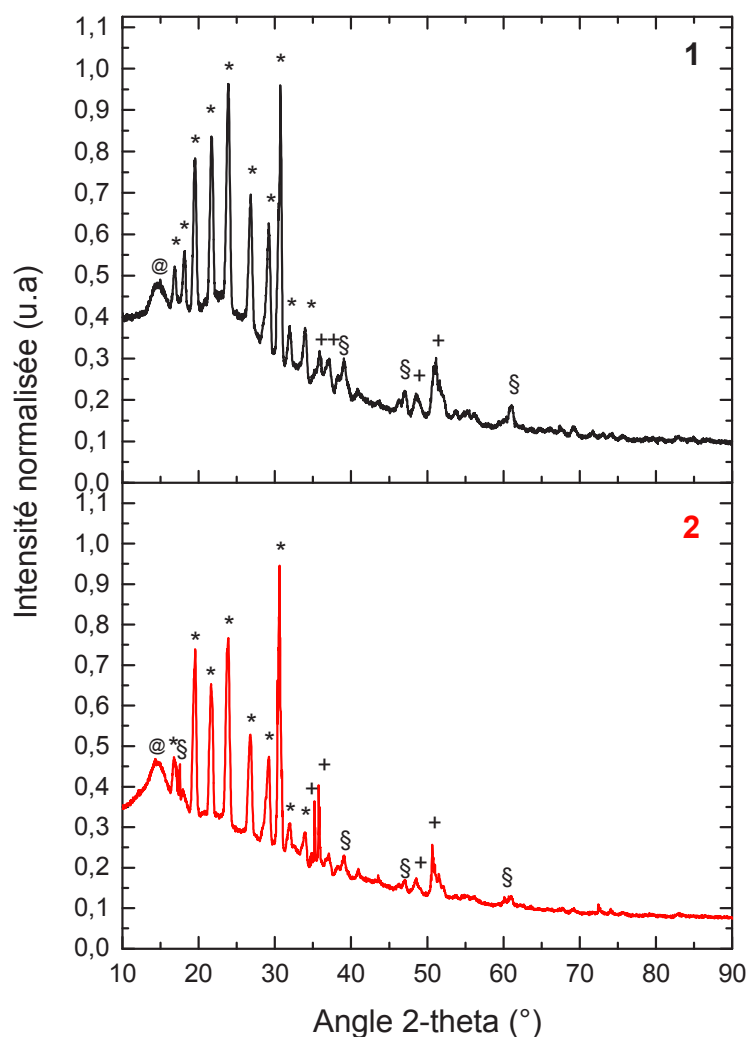


Figure 6. Diffractogrammes des rayons X sur poudre obtenus pour les échantillons **1** et **2**.

*LiN₂H₃BH₃•0,25NH₃, +LiNH₂, §N₂H₄BH₃, @kapton.

A partir du diffractogramme obtenu pour le composé **1**, il nous a été possible de déterminer les paramètres de maille de la nouvelle phase. Pour cela, nous avons utilisé le programme DICVOL06 développé par Louër [15]. Les raies de diffraction identifiées comme appartenant aux phases LiNH₂ et N₂H₄BH₃ ont été éliminées. La meilleure solution a été trouvée dans le système monoclinique. A partir de cette maille, nous avons effectué un affinement par la méthode de Le Bail [27] en utilisant le logiciel JANA2006 [16] et déterminé le groupe d'espace de la phase. Les paramètres de maille suivant ont alors été obtenus :

- a = 7,649(1) Å, b = 7,502(1) Å, c = 5,973(1) Å
- β = 97,81(1)°

avec les facteurs d'accord suivants:

- GoF = 1,66, Rp = 2,06 %, Rwp = 2,76 %

dans le groupe d'espace $P2_1/n$.

Nous avons ensuite entrepris la résolution structurale de cette phase en utilisant une stratégie en combinant des méthodes directes (Expo 2014, [28]) et en utilisant l'algorithme de charge flipping Superflip [29]. Nous avons obtenu la position des cations Li^+ avec un nombre de motifs par maille de $Z = 4$. Nous n'avons pas été en mesure de déterminer de manière précise la position des ions $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$. Les paramètres de maille de $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ sont comparés à celle de $\alpha\text{-LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ et $\beta\text{-LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ dans le Tableau 1. La comparaison des paramètres pour la phase $\alpha\text{-LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ et notre nouvelle phase montre une augmentation sensible du volume de la maille, ce qui confirme l'hypothèse de la complexation par NH_3 . Par ailleurs, à partir de l'augmentation du paramètre de maille, il est possible de déterminer le nombre de molécules d'ammoniac incluses dans la maille cristalline. En effet, le volume de 14 \AA^3 est lié au nombre d'atomes d'azote insérés dans la maille, ce qui correspond, en appliquant le critère de LOGANIN, à un volume compris entre 14 et 19 \AA^3 pour un élément autre que l'hydrogène [30]. On aboutit ainsi à l'insertion d'un azote par maille. Sachant que le nombre de motifs par maille est égal à 4 , on peut conclure à la formule suivante: $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$, c'est-à-dire où $x = 0,25$.

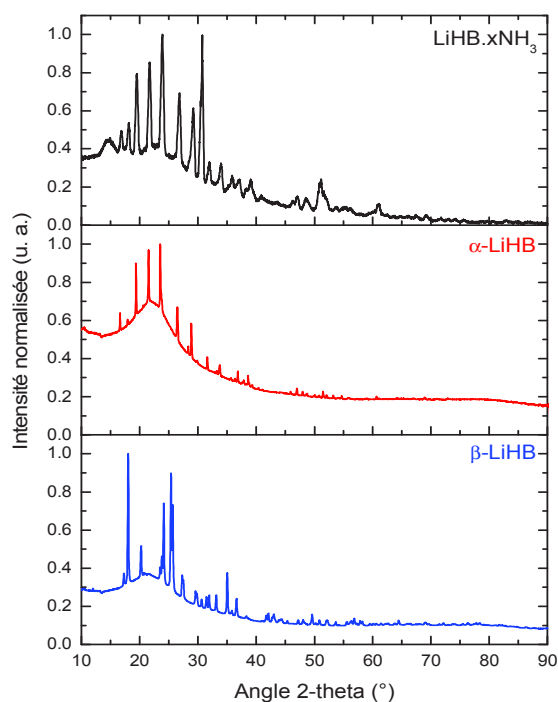


Figure 7. Comparaison entre la phase $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ de l'échantillon 1 (en noir), les deux formes allotropiques connues de $\alpha\text{-LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ et $\beta\text{-LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ (rouge et bleu respectivement) [10,14].

Tableau 1. Comparaison des différents paramètres de maille pour les phases lithium hydrazinidoborane.

	α -LiN ₂ H ₃ BH ₃	β -LiN ₂ H ₃ BH ₃	LiN ₂ H ₃ BH ₃ ·xNH ₃
Référence	[14]	[10]	
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>
a (Å)	5,850(1)	10,251(1)	7,649(1)
b (Å)	7,467(1)	8,478(1)	7,502(1)
c (Å)	8,893(1)	7,468(8)	5,973(1)
β (°)	122,329(6)	-	97,81(1)
Volume (Å ³)	328,3(1)	648,8(1)	342,6(1)

Sur cette base, nous avons ensuite réalisé l'affinement de structure par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel JANA2006 et en considérant : la chaîne N–N–B rigide ; et, les distances suivantes N–N = 1,498 Å et B–N = 1,578 Å (ces distances ont été obtenues à partir de positions atomiques déjà publiée [14] pour la forme α -LiN₂H₃BH₃). La Figure 11 montre le résultat de l'affinement Rietveld à deux phases du diffractogramme de l'échantillon **1** tel qu'il y a : le composé LiN₂H₃BH₃•0,25NH₃; et la présence de LiNH₂ comme impureté de pourcentage massique voisin de 1 %. Les paramètres structuraux de la phase LiNH₂ (à savoir, positions atomiques et taux d'occupation) ont été considérés comme totalement fixes [31]. Les résultats sont résumés dans les Tableaux 2 et 3.

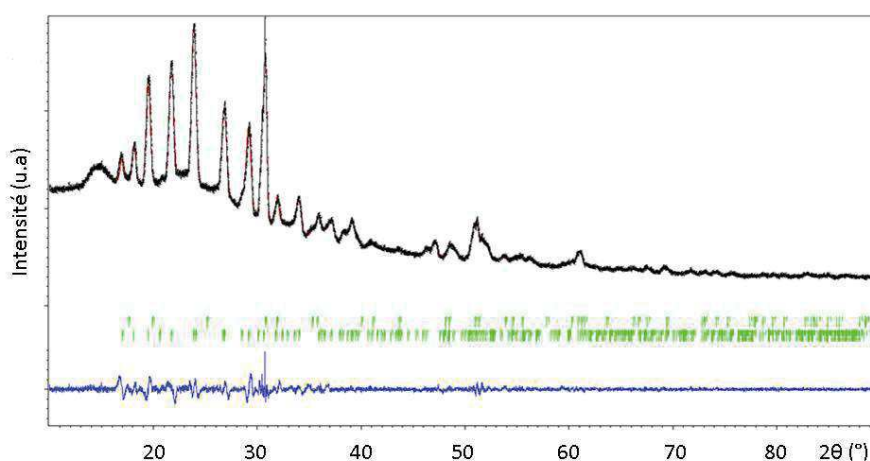


Figure 8. Résultat de l'affinement complet par la méthode de Rietveld : en noir le diffractogramme expérimental, et en rouge le diffractogramme obtenu avec les deux modèles structuraux. La première série de barres verticales (en vert) correspond aux positions de Bragg pour LiNH₂ et la seconde pour LiN₂H₃BH₃·0,25NH₃. La courbe bleue montre la différence entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme simulé.

Tableau 2. Paramètres structuraux obtenus pour les $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$ et LiNH_2 .

Formule	$\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$	LiNH_2
Groupe d'espace	$P2_1/n$ (No. 14)	$I-4$ (No. 82)
Z	4	8
a (Å)	7,649(1)	5,115(1)
b (Å)	7,482(3)	5,119(1)
c (Å)	5,968(1)	10,103(3)
β (°)	97,803(1)	-
V (Å ³)	338,9(1)	264,4(1)
GoF		2,94
Rp		3,66
wRp		4,86
R(obs) / R(all)	13,85 / 15,47	11,17 / 12,49
wR(obs) / wR(all)	11,66 / 11,77	11,92 / 12,00

Tableau 3. Paramètres structuraux expérimentaux obtenus pour les deux phases $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$ et LiNH_2 . Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été reportées.

	Site	Occ.	x	y	z	U_{iso} (Å ²)
$\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$						
Li1_1	4e	1	0,403(1)	0,440(9)	0,767(2)	0,023(1)
B2_1	4e	1	0,721(1)	0,315(2)	0,549(1)	0,021(1)
N3_1	4e	1	0,645(1)	0,298(1)	0,783(1)	0,020(1)
N4_1	4e	1	0,637(2)	0,110(1)	0,867(3)	0,020(1)
LiNH_2						
Li1_2	2a	1	0,000(1)	0,500(1)	0,250(1)	0,018(1)
Li2_2	2d	1	0,000(1)	0,000(1)	0,000(1)	0,018(1)
Li3_2	4e	1	0,000(1)	0,000(1)	0,253(1)	0,018(1)
N4_2	8g	1	0,234(1)	0,254(1)	0,137(1)	0,007(1)

L'affinement a permis de déterminer le modèle structural de la nouvelle phase $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$ mais, compte tenu de la faible cristallinité de ce composé solide, il ne nous a pas été possible de localiser la molécule d'ammoniac piégée dans la maille.

IV. Conclusion

Dans cette étude, nous avons synthétisé un nouveau dérivé de l'hydrazine borane $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ par modification chimique en présence de l'amidure du lithium LiNH_2 . Notre stratégie était basée sur la substitution cationique d'un hydrogène protique $\text{H}^{\delta+}$ par un cation lithium Li^+ , comme cela avait été précédemment fait pour des hydrazinidoboranes alcalins (α - $\text{LiN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, β - $\text{LiN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $\text{NaN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $\text{KN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$).

Pour la synthèse de notre nouveau dérivé, nous avons optimisé les conditions expérimentales de mécanosynthèse en faisant varier plusieurs paramètres expérimentaux, dont le rapport molaire entre les deux réactifs. Ici, nous avons choisi de présenter deux matériaux obtenus, notés **1** et **2**. Les différentes caractérisations chimiques et structurales nous ont permis de constater :

- Un changement dans l'environnement du groupement BH_3 caractéristique de la formation d'un composé moléculaire différent du réactif $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$;
- Des modifications chimiques liées à l'interaction du cation lithium avec les hydrogènes hydrures $\text{H}^{\delta-}$ du groupement BH_3 ;
- Une modification dans l'environnement des liaisons N-H et B-N ;
- La présence sur le spectre IR d'une bande de vibration représentative d'ammoniac NH_3 .

Toutes ces observations ont laissé supposer la formation d'un dérivé de type hydrazinidoborane avec de l'ammoniac de complexation. La formule suivante a d'abord été proposée : $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{NH}_3 \cdot x\text{NH}_3$.

Des analyses thermiques (analyses thermogravimétriques et calorimétrie différentielle à balayage) nous avons pu observer le comportement d'un matériau différent du réactif $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, mais plus proche de celui des hydrazinidoboranes alcalins ($\alpha\text{-LiN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $\beta\text{-LiN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $\text{NaN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $\text{KN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$). L'analyse des gaz de décomposition par spectrométrie de masse en outre confirmé la présence d'ammoniac complexant dans notre nouveau composé, confirmant ainsi la formule $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$.

La résolution de la structure cristallographique de $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$ a montré une maille cristallographique assez proche de celle du dérivé $\alpha\text{-LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$. Il y a toutefois une différence notable puisque le volume de la maille de $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ est plus grand de 14 \AA^3 . Ceci indique la présence supplémentaire d'un seul atome d'azote, vraisemblablement celui d'une molécule NH_3 . En considérant la présence de 4 motifs $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ dans la maille et d'un motif NH_3 , nous avons déduit que la formule de notre nouveau composé est $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$.

En terme de potentiel pour le stockage chimique de l'hydrogène, $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$ est plus intéressant que $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ grâce à une température de début de déshydrogénation plus basse et la libération de sous-produits en moindre quantité. Toutefois, la libération

d'ammoniac entre 50 et 100°C s'avère être un point limitant pour le développement de $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$.

Références

1. S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz. *Catal. Today*, 2007, **120**, 246-256.
2. C. J. Webb. *J. Phys. Chem. Solids*, 2015, **84**, 96-106.
3. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 10967-10970
4. J. Huang, M. Gao, Z. Li, X. Cheng, J. Gu, Y. Liu, H. Pan. *J. Alloys Compd.*, 2016, **670**, 135-143.
5. M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick, U. Kusari, L. G. Sneddon. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7748-7749.
6. S. D. Benedetto, M. Carewska, C. Cento, P. Gislou, M. Pasquali, S. Scaccia, P. Prosini. *Thermochim. Acta*, 2006, **441**, 184-190.
7. R. Moury, G. Moussa, U. B. Demirci, J. Hannauer, S. Bernard, E. Petit, A. van der Lee. P. Miele. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 1768-1777.
8. X. Kang, Z. Fang, L. Kong, H. Cheng, X. Yao, G. Lu, P. Wang. *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 2756-2759.
9. Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David. *Nat. Mat.*, 2007, **7**, 138-141.
10. R. Moury, U. B. Demirci, V. Ban, Y. Filinchuk, T. Ichikawa, L. Zeng, K. Goshome, P. Miele. *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 3249-3255.
11. R. Moury, J. F. Petit, U. B. Demirci, T. Ichikawa, P. Miele. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015, **40**, 7475-7482.
12. R. Moury, U. B. Demirci, T. Ichikawa, Y. Filinchuk, R. Chiriac, A. van der Lee, P. Miele. *Chem. Sus. Chem.*, 2013, **6**, 667-673.
13. V. J. Goubeau, E. Ricker. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1961, **310**, 124-142.
14. H. Wu, W. Zhou, F. E. Pinkerton, T. J. Udovic, T. Yildirimad, J. J. Rush. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7531-7535.
15. A. Boultif, D. Louer. *J. Appl. Cryst.*, 1991, **24**, 987.

16. V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus. *Z. Kristallogr.*, 2014, **229**, 345.
17. V. Favre-Nicolin, R. Černý. *J. Appl. Crystallogr.* 2002, **35**, 734.
18. Y. Chua, Q. Pei, Xi. Ju, W. Zhou, T. J. Udovic, G. Wu, Z. Xiong, P. Chen, H. Wu. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 11244-11251.
19. A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid, T. Autrey. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1831-1836.
20. D. J. Heldebrant, A. Karkamkar, N. J. Hess, M. Bowden, S. Rassat, F. Zheng, K. Rappe, T. Autrey. *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5332-5336.
21. X. Chen, X. Bao, J. C. Zhao, S. G. Shore. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 14172-14175.
22. K. Shimoda, K. Doi, T. Nakagawa, Y. Zhang, H. Miyaoka, T. Ichikawa, M. Tansho, T. Shimizu, A. K. Burrell, Y. Kojima. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 5957-5964
23. Thèse de doctorat préparée par Romain Moury à l'Université de Montpellier 2, soutenue le 15/10/2013.
24. L. Gao, H. Fang, Z. Li, X. Yu, K. Fan. *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 4301-4306.
25. X. Kang, Z. Fang, L. Kong, H. Cheng, X. Yao, G. Lu, P. Wang. *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 2756-2759.
26. A. C. Gangal, P. Kale, R. Edla, J. Manna, P. Sharma. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 6741-6748.
27. B. A. Le Bail, D. Louer. *B. Soc. Fr. Mineral. Cr.*, 1976, **99**, 211-215.
28. A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio. *J. Appl. Cryst.*, 2013, **46**, 1231-1235.
29. C. Baerlocher, L. B. McCusker, L. Palatinus. *Z. Kristallogr.*, 2007, **222**, 47-53.
30. C. Giacovazzo, Phasing in crystallography a modern perspective, IUCR texts on crystallography, Oxford Science Publications, 1st edition, 2014.
31. W. I. F. David. M. O. Jones. D. H. Gregory. C. M. Jewell. P. P. Edwards. S. R. Johnson. A. Walton. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1594-1601.

Hydrazinidoborane de calcium

I. Introduction

Comme cela a déjà été énoncé dans les deux précédents chapitres, l'hydrazine borane brut (ou pur) $N_2H_4BH_3$ n'est pas approprié pour le stockage chimique de l'hydrogène du fait de sa décomposition conduisant à des sous-produits présentant des risques d'explosion [1]. Au laboratoire, dans le cadre d'une précédente thèse, les dérivés alcalins $LiN_2H_3BH_3$ et $NaN_2H_3BH_3$ obtenus par réaction de $N_2H_4BH_3$ et de l'hydrure alcalin correspondant avait conduit à des composés nouveaux plus appropriés aux contraintes du stockage chimique de l'hydrogène [2,3]. Sur cette même dynamique, nous avons, dans le chapitre précédent, présenté la synthèse d'un nouveau solide $LiN_2H_3BH_3 \cdot 0,25NH_3$ par déstabilisation de $N_2H_4BH_3$ en présence de $LiNH_2$. Les analyses thermogravimétriques couplées à des analyses des gaz émis ont permis de montrer la libération de quantités non négligeables d'ammoniac (impliquant les NH_3 de complexation et du NH_3 de décomposition thermolytique), nous conduisant alors à conclure que le matériau obtenu n'est pas idéal pour le stockage chimique de l'hydrogène.

Toujours sur la même dynamique que celle énoncée ci-dessus, nous avons travaillé au développement de dérivés alternatifs. Cette fois, nous avons ciblé la déstabilisation de $N_2H_4BH_3$ par un hydrure d'alcalino-terreux. Nous avons choisi d'utiliser l'hydrure de calcium CaH_2 dans le but de synthétiser l'hydrazinidoborane de calcium $Ca(N_2H_3BH_3)_2$. Nous nous sommes inspirés de la stratégie déployée dans le cas de l'ammoniorborane NH_3BH_3 pour obtenir des dérivés de cations alcalino-terreux [4-6]. On peut citer en exemple l'amidoborane de calcium $Ca(NH_2BH_3)_2$. Bien que stable jusque $100^\circ C$ comme son précurseur NH_3BH_3 , il déshydrogène de façon à n'émettre que 0,1% en masse de NH_3 [4]. La présence de calcium qui est un élément lourd fait que la densité gravimétrique théorique en hydrogène (9% en masse) est inférieure à celle de son homologue au lithium (11,5% en masse), mais ses propriétés de déshydrogénation en font un matériau à potentiel pour l'application visée.

Nous avons donc tenté la synthèse de $Ca(N_2H_3BH_3)_2$ à partir de $N_2H_4BH_3$ et CaH_2 . Dans ce chapitre, nous décrivons ainsi le protocole de synthèse et les différentes caractérisations physico-chimiques réalisées en mettant l'accent sur les difficultés rencontrées lors de sa synthèse. Nous détaillerons aussi son comportement thermique qui est un point

crucial pour l'utilisation de ce solide dans le domaine du stockage chimique de l'hydrogène. Enfin, nous proposerons un modèle structural pour ce composé.

II. Partie expérimentale

II.1. Synthèse de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$

La synthèse de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ s'effectue à partir de CaH_2 solide (Sigma Aldrich, pureté de 95%) et de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ (pureté de 99,6%)² à l'état solide également. Le rapport molaire des deux réactifs est pris égale à 0,5 (ou 1 :2). Les deux solides sont pesés en boîte à gants (MBraunM200B sous une atmosphère d'argon sec ; $\text{O}_2 < 0,1$ ppm et $\text{H}_2\text{O} < 0,1$ ppm). Les masses sont de 0,547 g pour CaH_2 et de 0,600 g pour $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ de manière à obtenir un rapport molaire 1:2. Ceux-ci sont ensuite transférés dans un bol en acier inoxydable de 50 mL. Nous avons utilisé une masse de billes de 12 g, ce qui correspond à rapport masse de billes sur masse des réactifs d'environ 1:10. Le bol est ensuite fermé et transféré sur un broyeur de mouvement planétaire (Retsch, PM100). Le broyage s'effectue à température ambiante avec une vitesse de 200 tours par minute durant 10 minutes, cette étape de broyage est en fait un mélange. Elle permet d'homogénéiser le mélange des deux solides. A la fin du mélange, la poudre obtenue est récupérée en boîte à gant et transférée dans un pilulier en verre pour stockage sous argon. Par la suite, le mélange de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ et CaH_2 est traité thermiquement selon le protocole suivant : rampe de chauffage de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; palier à 70°C durant 50 minutes ; refroidissement rapide à température ambiante. Le composé final est finalement stocké en boîte à gant.

II.2. Caractérisation

La structure moléculaire de ce solide a été analysée à l'aide de plusieurs méthodes. L'étude par spectroscopie infrarouge a été effectuée en mode réflexion totale atténuée est communément appelée ATR sur une platine en diamant à l'aide du spectromètre Nicolet 710 avec une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 32 scans sur l'intervalle 400 à 4000 cm^{-1} . Les analyses par spectroscopie RMN des noyaux ^{11}B et ^{43}Ca à l'état solide avec rotation à l'angle magique (RAM) ont été respectivement réalisées sur des spectromètres VarianVNMR400 et VarianVNMR600 avec les paramètres suivants: ^{11}B 128,37 MHz, -10°C , 20000 tours par minute et ^{43}Ca 40,37 MHz, -10°C , 20000 tours par minute. Dans le cas du

² La synthèse de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ a été détaillée dans le chapitre précédent.

noyau ^{11}B , le composé a été introduit dans un rotor en zircone ZrO_2 de 2,5 mm de diamètre. Par contre, pour le ^{43}Ca , à cause de sa faible abondance naturelle (0,135%), nous avons utilisé un rotor de 9,5 mm de diamètre (9,5 mm MAS probe) qui a permis d'utiliser 300-800 mg de poudre afin d'obtenir un signal exploitable. Cette analyse a été effectuée par le Dr. Danielle Laurencin de l'Université de Montpellier dans le cadre d'une collaboration avec un de mes encadrants.

La formation de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ a été suivie *in-situ* par thermo-diffraction des rayons X en utilisant le rayonnement Synchrotron sur la ligne BM01A (SNBL: Swiss Norwegian Beam Line) de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. Les résultats ont été collectés grâce à un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde de 0,70814 Å et un détecteur PILATUS 2M. La distance entre le détecteur et l'échantillon (343,71 mm) a été calibrée grâce à un composé standard de LaB_6 . Les diagrammes de diffraction ont été collectés sur un intervalle de température allant de 25 à 100°C en utilisant une rampe de température de 1°C.min⁻¹. Durant l'expérience, la température a été contrôlée par un dispositif Oxford Cryostream 700+. L'échantillon était placé dans un capillaire en verre borosilicaté de 0,5 mm de diamètre rempli en boîte à gant sous une atmosphère d'argon (MBraun Unilab, $\text{O}_2 < 0,1$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 0,1$ ppm) puis scellé pour éviter l'oxydation de l'échantillon.

Afin d'évaluer la stabilité thermique de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$, nous avons étudié ce solide par analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage. L'analyse thermogravimétrique a été effectuée grâce à un appareil du type Q500 de TA Instruments avec une rampe de température de 5°C.min⁻¹ sous azote avec un débit de 60 mL.min⁻¹ dans le domaine de température 25-300°C. La calorimétrie différentielle à balayage a été réalisée sur un appareil 2920MDSC de TA Instruments dans les mêmes conditions. Les mesures ont été réalisées en utilisant des creusets en aluminium remplis et scellés en boîte à gants. Afin de permettre l'évacuation des gaz de décomposition un trou est fait dans le couvercle du creuset à l'aide d'une aiguille propre juste avant le début de la mesure ; cela évite ainsi toute oxydation de la poudre en amont de la mesure.

III. Résultats et discussion

III.1. Etude préliminaire

Comme cela avait été le cas pour nos travaux ciblant la synthèse de $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ et $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$, nos premières tentatives de synthèse furent faites par mécanosynthèse [2,3]. Dans un souci de concision et de clarté, nous avons opté pour une présentation succincte de ces travaux préliminaires de façon à laisser une place plus large à la synthèse réussie décrite dans les sections suivantes. Cette étude fut initiée par d'autres doctorants, étude à laquelle je me joignis très vite au début de ma thèse.

Les premiers tests que nous effectuâmes visèrent à vérifier qualitativement la réactivité de CaH_2 et $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ quand ils sont mis en contact. Ainsi, 10 mg de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ étaient pesés dans un mortier en agate en boîte à gants, puis quelques grains de CaH_2 furent ajoutés lentement. Aucune réaction ne fut observée, ce qui fut aussi confirmé par un mélange équimolaire des deux réactifs au mortier. A noter que le mélange de quelques grains de NaH ou KH avec $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ est « explosif » même sous argon [3]. C'est alors que nous envisageâmes une série de mécanosynthèse pour un mélange $\text{CaH}_2+\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. Les conditions de broyage furent varié de façon suivante : 1 à 18 cycles de broyage/mélange ; 10 à 30 min ; 200 à 450 rpm ; rapport masse de billes sur masse de réactifs de 200:1. En dépit de nos efforts et des changements des conditions de synthèse, toutes nos tentatives de synthétiser un nouveau composé échouèrent. Les analyses par diffraction des rayons X donnèrent deux résultats différents. Pour un premier ensemble d'échantillons (conditions douces de mécanosynthèse : par exemple, 300 rpm, 10 min, 1 cycle), le diffractogramme montra la présence des deux réactifs, mais celle d'une phase amorphe ne pouvait être exclue (Figure 1). Pour un second ensemble d'échantillons (conditions dures de mécanosynthèse : par exemple, 450 rpm, 30 min, 18 cycles), aucun pic de diffraction relatif au borane ou à une nouvelle phase ne fut observé ; seul CaH_2 diffractait. Dans ces cas, une décomposition partielle du borane est à envisager puisque la pression dans le bol après broyage était supérieure à la pression initiale. Dans tous les cas, il n'y avait pas de preuve de la formation d'une nouvelle phase. Dans ces conditions expérimentales, CaH_2 était donc inerte vis-à-vis de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. La formation d'un dérivé hydrazinidoborane par mécanosynthèse semblait improbable et c'est pourquoi nous envisageâmes dans cette étude-là de travailler sur des composites $\text{CaH}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, où CaH_2 agirait comme un dopant ou un déstabilisant lors du chauffage du mélange.

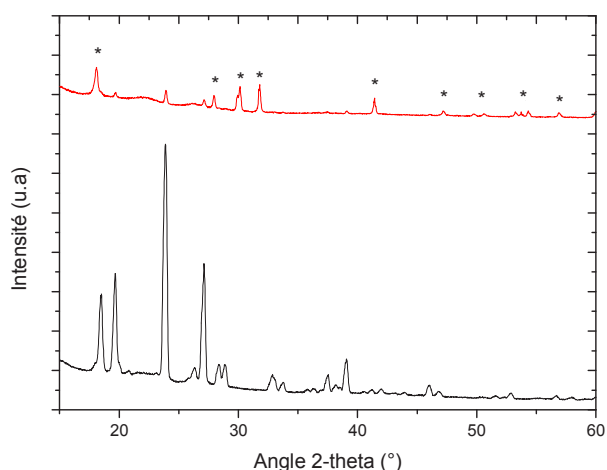


Figure 1. Diffractogrammes sur poudre. En noir $N_2H_4BH_3$, en rouge mélange $N_2H_4BH_3 + CaH_2$. Le symbole * représente les pics de diffraction de la phase CaH_2 .

Le composite $CaH_2-N_2H_3BH_3$ montra des propriétés de déshydrogénation améliorées par rapport à $N_2H_4BH_3$ pur (Figure 2a). En d'autres termes, CaH_2 a bien un rôle de déstabilisant lors de la décomposition thermolytique du borane. L'hydrogène est généré à partir de $40^\circ C$ jusque $200^\circ C$ selon un processus complexe et multi-étapes (Figure 2b); cet hydrogène est plus pur (formation de N_2H_4 condensant sur les parois de la tuyauterie reliant l'analyse thermogravimétrique au spectromètre de masse). L'analyse de ces données et la réflexion menée lors de cette étude nous laissèrent suggérer l'implication d'intermédiaires du type $CaH(N_2H_3BH_3)$ et/ou $Ca(N_2H_3BH_3)_2$ entre 40 et $100^\circ C$. C'est donc cette étude préliminaire qui amena l'étude décrite ci-après.

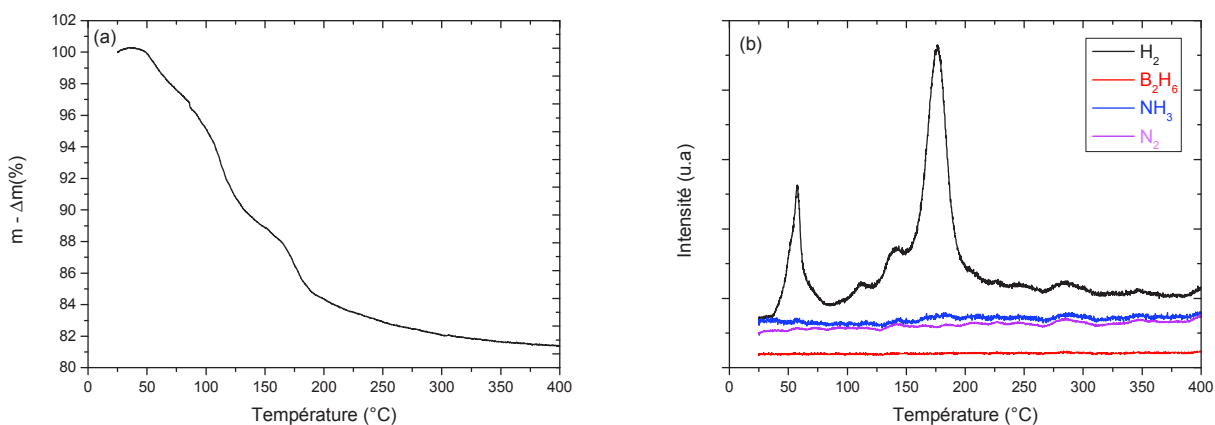
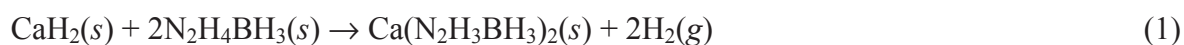


Figure 2. Analyse thermogravimétrique en poudre et résultats de l'analyse de gaz couplé par spectroscopie de masse pour le composite $CaH_2-N_2H_4BH_3$.

III.2. Formation du $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$

Afin de mieux comprendre le mécanisme de formation de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ sur l'intervalle de température prédit ci-dessus, nous avons suivi l'évolution du mélange $\text{CaH}_2 + \text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ (après mélange au broyeur à billes ; *cf.* partie expérimentale) par calorimétrie différentielle à balayage ainsi que par thermodiffraction des rayons X.

La calorimétrie différentielle à balayage a été effectuée sur l'intervalle de température 0-75°C en montée et en descente en température en utilisant une rampe de température de 1°C.min⁻¹. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 3. Notons tout d'abord que la température de fusion de CaH_2 est de 816°C [7]. Les résultats de la Figure 3 montrent que la fusion du $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ joue un rôle important dans la formation du nouveau composé. En montée en température (courbe noire), nous avons observé un phénomène endothermique correspondant à la fusion du borane à 58°C, ce qui est en accord avec le comportement de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ pur [1]. S'ensuit très rapidement un phénomène exothermique. Il correspond à la formation de notre nouvelle phase $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$, réaction accompagnée de libération de H_2 par combinaison des $\text{H}^{\delta-}$ de deux boranes et des $\text{H}^{\delta+}$ du CaH_2 :



Ensuite, en descente de température (courbe rouge), nous n'observons aucun phénomène (endo- ou exo-)thermique, ce qui prouve que le $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ fondu ne recristallise pas. C'est une indication de sa transformation, et donc d'une réaction (complète ou partielle) avec CaH_2 . En fait, ces résultats nous laissent à supposer que $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ s'est formé et que sa formation ne peut s'effectuer qu'en deux étapes. La première étape est la nécessaire fusion de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. L'état liquide du borane permettrait une meilleure réactivité avec CaH_2 *via* un processus lors duquel le $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ fondu enroberait les particules de CaH_2 , facilitant alors la réaction entre les deux réactifs. C'est la deuxième étape du processus. L'importance de l'état fondu du borane explique aussi pourquoi nos tentatives de mécanosynthèse de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ à température ambiante échouèrent systématiquement [8].

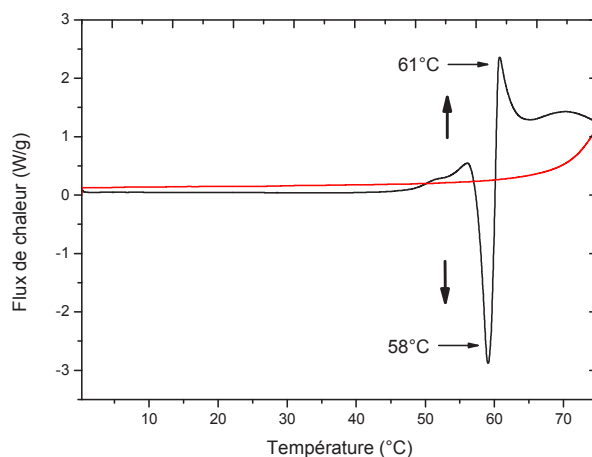


Figure 3. Courbe du flux de chaleur en fonction de la température obtenue par calorimétrie différentielle à balayage pour le mélange $\text{CaH}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ (1:2). En noir est représenté la montée en température à $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et en rouge la descente à la même vitesse.

Les résultats de thermo-diffraction effectuée *in-situ* du mélange de poudre $\text{CaH}_2+\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ sont en bon accord avec ceux obtenus par calorimétrie différentielle à balayage exposés précédemment. La Figure 4 montre l'évolution des pics de diffraction en fonction de la température sur l'intervalle $19\text{-}100^\circ\text{C}$. Pour des températures inférieures à 45°C , l'ensemble des diffractogrammes ne présentent que les pics de diffraction correspondants aux deux phases, c'est-à-dire $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ et CaH_2 . Au delà de 50°C , nous observons l'apparition de pics de diffraction supplémentaires, disparition qui est associée à la disparition progressive des raies de diffractions relatives à $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$; à noter que sur cet intervalle de température ce borane est liquide (Figure 3). Cependant, l'analyse *in-situ* montre que les pics de CaH_2 persistent. Les nouveaux pics correspondent à une troisième phase qui vient de se former et qui est stable jusqu'à 97°C . Nous pouvons supposer la formation $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ dans ces conditions expérimentales particulières.

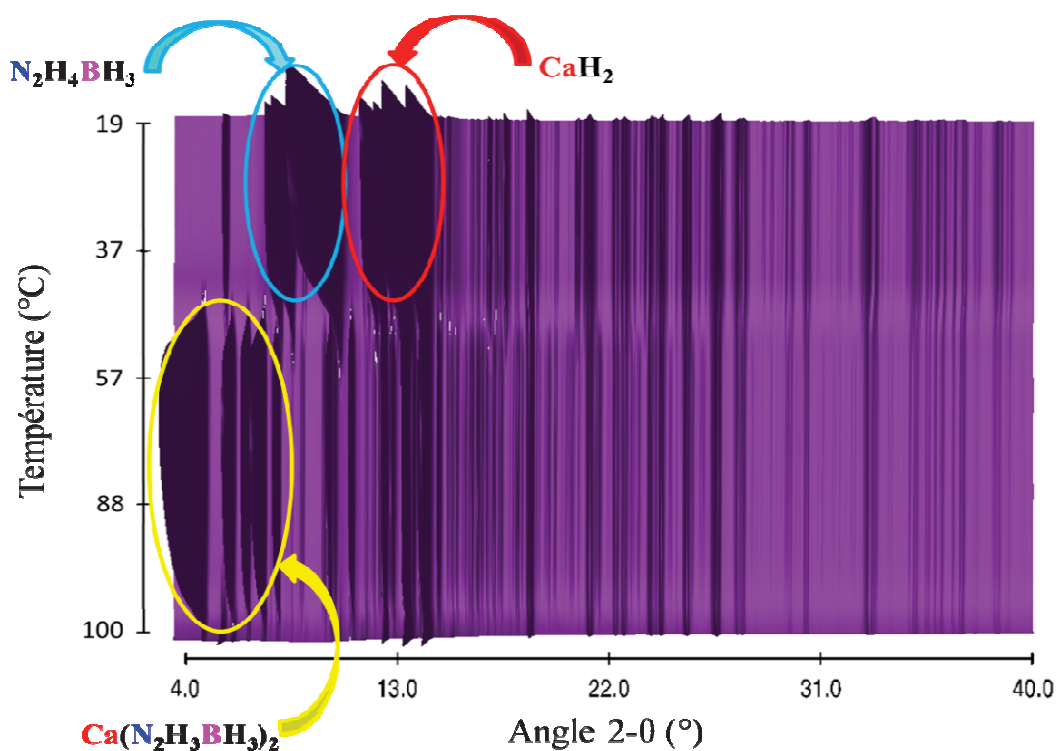


Figure 4. Evolution de diagrammes de diffraction des rayons X sur l'intervalle de températures 19-100°C pour le mélange CaH₂-N₂H₄BH₃ (1:2).

III.3. Résonance magnétique nucléaire

Le spectre RMN du noyau ¹¹B solide de l'hydrazine borane (Figure 5) révèle un signal dédoublé centré à -24 ppm (*cf.* chapitre précédent). Ce dédoublement est dû à un couplage quadripolaire et il est observé pour les noyaux avec des spins supérieurs à 1/2. La comparaison des spectres de N₂H₄BH₃ et Ca(N₂H₃BH₃)₂ ne montre pas de changement majeur dans le signal s'étalant entre -30 et -20 ppm (Figure 5). Il n'y a pas de décalage du déplacement chimique : il est resté centré à -23,2 ppm. Cela suggère que l'atome de calcium ne diminue pas la constante d'écran induite par la densité électronique autour de l'atome de bore et que le calcium n'interagit pas ou peu avec les hydrures liés à l'atome de bore. Avec les hydrazinidoborane alcalins, la présence de Li ou de Na induit un déplacement du déplacement chimique à cause d'interactions nettes avec les H des groupements BH₃ [2,3,9]. Les différences de taille et/ou d'électropositivité des cations Li, Na et Ca peuvent expliquer cette différence. Le spectre RMN de Ca(N₂H₃BH₃)₂ montre deux signaux additionnels, de très faible intensité, à -16 et -43 ppm. Ils sont attribués à des environnements N₂BH₂ (ou N₃BH) et BH₄ respectivement [10]. Ces mêmes signaux ont été observés avec l'ammoniorane NH₃BH₃ [11,12] ainsi que l'hydrazine borane [1], et sont généralement expliqués par la

formation de dimères ioniques du borane [13,14]. La formation d'un dimère ionique de l'hydrazine borane de formule $[H_4N_2B(H_2)N_2H_4]^+[BH_4]^-$ est possible ; il permet au moins d'expliquer la présence concomitante des deux petits signaux mentionnés ci-dessus.

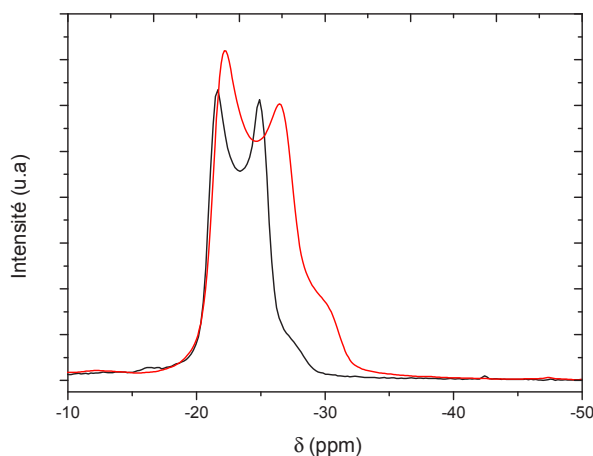


Figure 5. Spectres RMN à angle de rotation magique du noyau ^{11}B de l'hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ en rouge et de la nouvelle phase $Ca(N_2H_3BH_3)_2$ en noir.

Les spectres RMN du noyau ^{43}Ca de $Ca(N_2H_3BH_3)_2$ et de CaH_2 pris comme référence sont assez différents (Figure 6). Le produit synthétisé présente un signal unique à 57 ppm, ce qui indique que nous avons un seul environnement pour le cation Ca^{2+} . Le déplacement chimique est différent de celui de CaH_2 (93 ppm) [15]. Or, le déplacement chimique du noyau ^{43}Ca est fortement lié à l'électronégativité des éléments X qui sont coordonnés au calcium (Figure 7) [16]. Plus l'électronégativité de l'élément X est grande, plus le déplacement chimique du noyau ^{43}Ca sera décalé vers les valeurs basses. Dans le cas du composé $Ca(N_2H_3BH_3)_2$, le cation Ca^{2+} est très certainement en interaction avec l'atome N de l'entité $N_2H_3BH_3$ (conformément à la littérature dédiée aux dérivés de NH_3BH_3 et $N_2H_4BH_3$ [2,3,17,18,19]). Or l'atome N a une électronégativité ($\chi = 3,04$ sur l'échelle de Pauling) supérieure à celle de l'atome H ($\chi = 2,2$). Ceci est donc en très bon accord avec les déplacements chimiques mesurés pour les deux composés $Ca(N_2H_3BH_3)_2$ et CaH_2 . On peut aussi conclure que la formation d'un composé de formule $Ca(N_2H_3BH_3)_2$ est plus que probable.

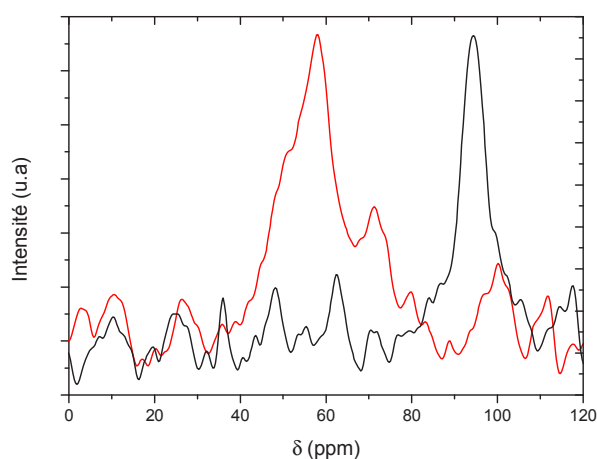


Figure 6. Spectres RMN à angle de rotation magique du noyau ^{43}Ca de CaH_2 en noir et de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ en rouge.

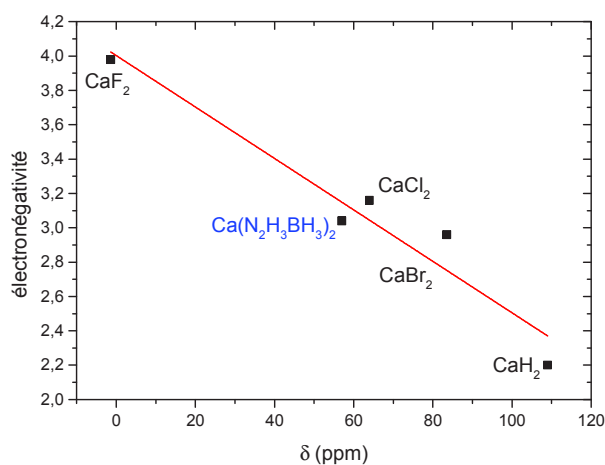


Figure 7. Relation entre l'électronégativité de X, élément lié à Ca^{2+} , selon l'échelle de Pauling, et le déplacement chimique en RMN à angle de rotation magique du noyau ^{43}Ca , pour plusieurs composés ioniques [16].

Pour résumer cette section sur les analyses par RMN des noyaux ^{11}B et ^{43}Ca , nous pouvons affirmer que la substitution cationique d'un $\text{H}^{\delta+}$ du groupe N_2H_4 par le cation Ca^{2+} et la double coordinance du cation Ca^{2+} avec deux entités $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^+$ sont confirmées.

III.4. Spectroscopie infra-rouge

La Figure 8 montre la comparaison des spectres IR de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3)_2$ et de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. Le spectre de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3)_2$ présente une bande à 780 cm^{-1} . Par analogie avec les spectres de

$\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ et $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$, et en comparaison à celui de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ pour lequel la bande est centrée à 750 cm^{-1} , cette bande est attribuée aux liaisons B–N [2]. Le décalage de 30 cm^{-1} de cette bande est dû à la substitution d'un $\text{H}^{\delta+}$ du groupement N_2H_4 par Ca^{2+} .

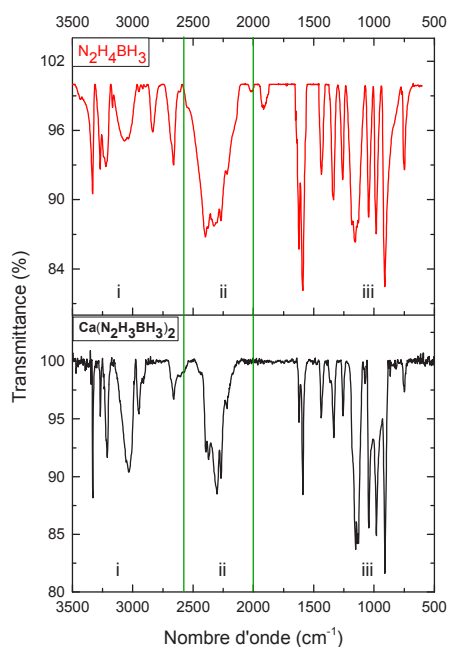


Figure 8. Comparaison des spectres IR du $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ et de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$

Les spectres IR peuvent être divisés en trois zones pour faciliter l'interprétation des résultats :

- (i) Par rapport au spectre de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, les bandes d'élongation N–H sont peu différentes. On observe d'abord la modification de la bande à bas nombre d'onde (2830 devient 2950 cm^{-1} et 3000 devient 3032 cm^{-1}) par contre les autres bandes restent invariables. Celles-ci sont généralement attribuées aux liaisons $\text{H}^{\delta+} \cdots \text{H}^{\delta-}$ intermoléculaires non colinéaires [20]. Nous observons dans le cas du $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ la présence d'un réseau intermoléculaire de liaisons N–H caractérisés par des bandes fines aux hauts nombres d'onde (3260 et 3210 cm^{-1}) [2]. Enfin, la bande très fine à 3330 cm^{-1} se situe à un nombre d'onde proche de celui correspondant au mode de vibration des liaisons N–H de NH_3 en phase gazeuse (3335 cm^{-1}). De ces observations, nous pouvons conclure deux choses : il y a substitution de $\text{H}^{\delta+}$ du groupe N_2H_4 par Ca^{2+} , mais cette substitution ne provoque pas une grande modification des interactions intra-/inter-moléculaires entre les atomes d'hydrogène des entités $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$.

- (ii) Les bandes correspondantes aux cisaillements de la liaison N–H de NH₂ à 1615 cm⁻¹ et les bandes relatives aux oscillations des liaisons N–H à 1045-980 cm⁻¹ sont invariables dans le Ca(N₂H₃BH₃)₂ comparé au précurseur N₂H₄BH₃.
- (iii) Les spectres montrent que les bandes d'élongation de la liaison B–H entre 2500 et 2100 cm⁻¹ ne sont que très faiblement modifiées dans le cas de Ca(N₂H₃BH₃)₂. Ces résultats diffèrent fortement de ceux obtenus avec les autres hydrazinidoboranes où la présence d'un cation (Li⁺, Na⁺ ou K⁺) modifie l'élongation des liaisons B–H [2,21,22]. Cela montre donc l'absence d'interactions faibles Ca···H^{δ-}, l'absence de changement de polarité de la liaison B–H à cause du calcium, et l'absence d'influence sur la distribution de la charge autour du noyau du bore. Ce résultat est en accord avec les résultats de RMN du noyau ¹¹B qui ont montrés que l'effet quadripolaire est toujours présent dans le Ca(N₂H₄BH₃)₂.

III.5. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée afin de déterminer la structure cristalline du composé que nous venons de mettre en évidence. Pour cela, nous avons travaillé sur les données obtenues en thermodiffraction. Le diffractogramme obtenu à 67°C a donc été choisi. Comme le montre la Figure 9, à cette température, l'hydrazine borane est liquide et l'on n'observe dans le diagramme de diffraction seulement les raies provenant des phases CaH₂ et Ca(N₂H₃BH₃)₂. Les raies de diffraction qui possèdent les intensités les plus élevées correspondent à la nouvelle phase. Nous avons pu réaliser la recherche de la maille cristalline de la phase après avoir éliminé les pics de diffraction correspondant à CaH₂ à l'aide du programme DICVOL06 développé par Louër [23,24]. Deux solutions ont été obtenues en utilisant 20 pics de diffraction présents dans le diffractogramme et appartenant à la nouvelle phase, dans les systèmes:

- (i) Triclinique $a = 8,0536 \text{ \AA}$, $b = 8,2802 \text{ \AA}$, $c = 9,7687 \text{ \AA}$, $\alpha = 127,552^\circ$, $\beta = 83,550^\circ$ et $\gamma = 106,920^\circ$ ($V = 492,25 \text{ \AA}^3$) avec $M(20) = 12$;
- (ii) Monoclinique $a = 12,3258 \text{ \AA}$, $b = 10,4253 \text{ \AA}$, $c = 8,2819 \text{ \AA}$, $\beta = 112,169^\circ$ ($V = 985,55 \text{ \AA}^3$).

Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode de Le Bail, en utilisant le logiciel JANA2006 pour ces deux mailles. A partir des ces affinements, les meilleurs facteurs d'agrément ont été obtenus pour la forme monoclinique tel que :

- $a = 12,29215(572) \text{ \AA}$, $b = 10,41001(528) \text{ \AA}$, $c = 8,255106(453) \text{ \AA}$, $\beta = 112,2852(35)^\circ$ suivant $GOF = 8,03$, $R_p = 0,62$ et $wR_p = 0,86$.

Nous avons pu ainsi déterminer le groupe d'espace de la phase $C2/c$ (No. 15) qui correspond à un nombre de motifs par maille $Z = 4$ pour $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$, soit une densité théorique d'environ $0,88 \text{ g.cm}^{-3}$. Nous obtenons en outre un volume atomique ($V_{\text{at.}}$) proche de 35 \AA^3 qui est certes éloigné du critère de LOGANIN [25] : mais qui s'inscrit dans l'évolution constatée pour ce type de matériaux :

- Amidoborane de calcium $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ (dérivé de NH_3BH_3) : $V_{\text{at.}} = 26 \text{ \AA}^3$ [26];
- NH_3BH_3 : $V_{\text{at.}} = 33 \text{ \AA}^3$ [27] ;
- $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$: $V_{\text{at.}} = 28 \text{ \AA}^3$ [1] ;
- CaH_2 : $V_{\text{at.}} = 29 \text{ \AA}^3$.

Les paramètres de maille pour la phase CaH_2 sont les suivants : groupe d'espace $Pnma$ (No. 62), $Z = 4$, $a = 5,959523(236) \text{ \AA}$, $b = 3,602271(152) \text{ \AA}$, $c = 6,814883(328) \text{ \AA}$ ($V = 146,3 \text{ \AA}^3$), ce qui est en très bon accord avec ceux disponibles dans la littérature [28,29].

La Figure 10 montre le résultat de l'affinement par la méthode Rietveld du diffractogramme ayant permis d'aboutir au modèle structural. L'affinement a été effectué en utilisant deux phases : CaH_2 traité comme impureté et le nouveau composé $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$. Le modèle structural a été obtenu en combinant diverses méthodes. Une méthode directe par utilisation du logiciel EXPO2014 a été utilisée pour déterminer les positions des atomes de calcium dans la maille. A partir de ses positions, les entités anioniques $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$ ont été placées en couplant résolution de structure dans l'espace direct par 'parallel tempering' en utilisant le logiciel [30] des calculs de simulation moléculaire afin d'obtenir un modèle structural à partir de positions fixe des calcium déterminées par méthode directes.

Compte tenu de la température à laquelle le diffractogramme a été obtenu et de la nature des éléments composant le solide, il ne nous a pas été possible de réaliser l'affinement global de structure correspondant par la méthode de Rietveld. Seules les positions des éléments Ca ont été obtenues avec une bonne confiance. Les facteurs d'agitation thermiques

obtenus montrent un fort désordre de la structure notamment sur les positions des atomes légers N et B. Les paramètres obtenus structuraux obtenus sont résumés dans le Tableau 1.

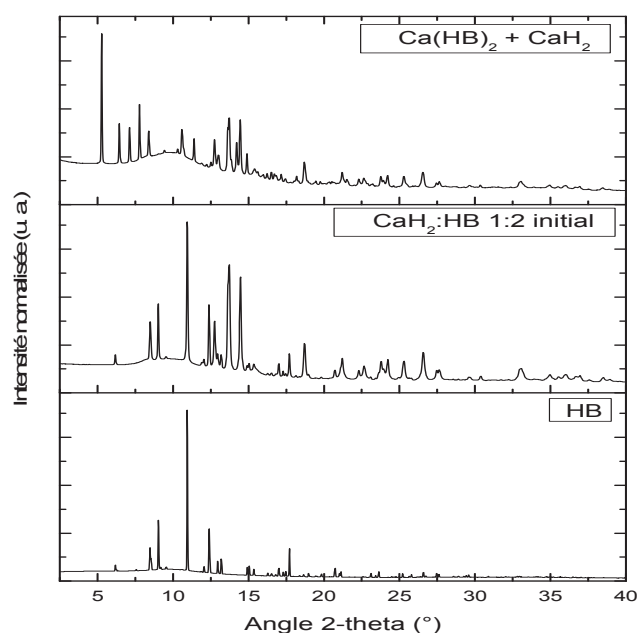


Figure 9. Comparaison des diffractogrammes obtenus pour l'hydrazine borane ($N_2H_4BH_3$), le mélange initial hydrazine borane– CaH_2 à température ambiante et le diffractogramme $Ca(N_2H_3BH_3)_2 + CaH_2$ à $67^\circ C$.

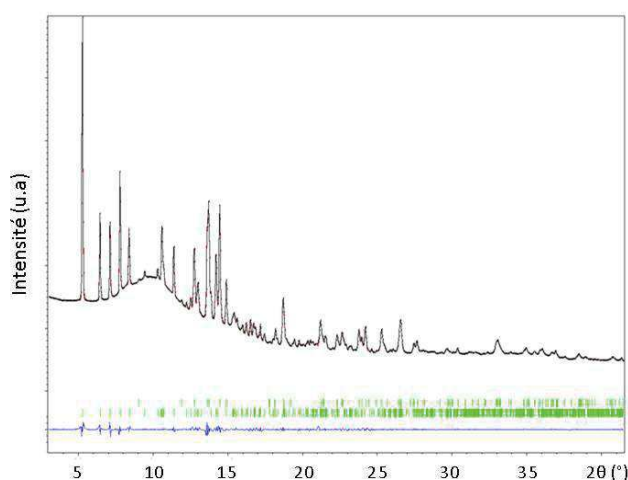


Figure 10. Comparaison des diffractogrammes expérimental (ligne noire) et calculé (ligne rouge) obtenu par la méthode de Le Bail. Du fait d'une excellente superposition, la courbe rouge se distingue à peine sous la courbe noire. La position des plans hkl pour la maille obtenue (traits verts) et la différence entre les diffractogrammes expérimental et théorique (ligne bleue) ($\lambda = 0,70814 \text{ \AA}$) sont également montrés.

Tableau 1. Paramètres structuraux obtenus par simulation numérique pour la phase $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$.

	site	Occ.	x	y	z
Ca1	4e	1	0,000	0,075	0,250
B1	8f	1	0,325	0,092	0,327
N2			0,170	0,124	0,068
N3			0,192	0,085	0,225
H1b			0,375	0,156	0,254
H2b			0,348	0,132	0,478
H3b1			0,136	0,483	0,161
H5n2			0,152	0,178	0,204
H6n3			0,357	0,433	0,049
H7n3			0,123	0,075	0,552

Le modèle structural que nous avons obtenu montre un seul type de cations Ca^{2+} et d'entités $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$. La Figure suivante (Figure 11) montre le modèle obtenu en projection suivant les différents axes cristallographiques.

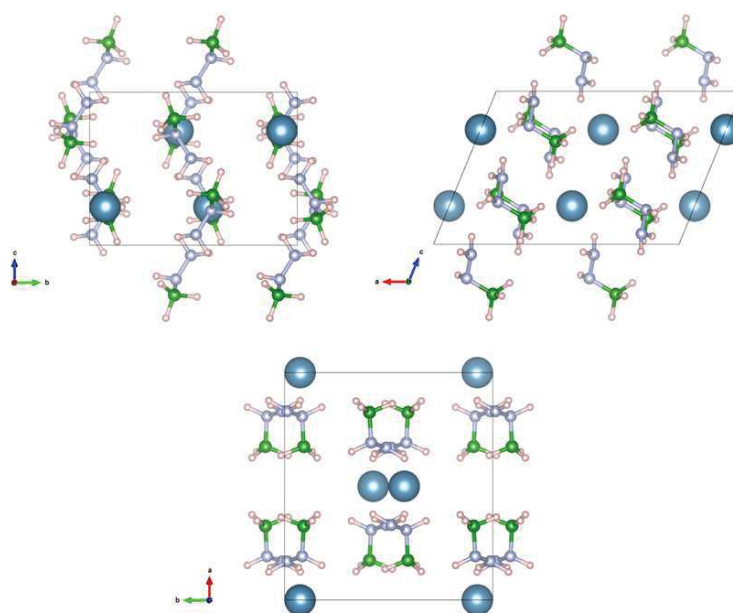


Figure 11. Modèle structural théorique obtenu pour le solide $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ suivant les différents axes cristallographiques.

III.6. Analyses thermiques et calorimétriques

L'analyse thermogravimétrique du nouveau solide a été réalisée. Le résultat est présenté à la Figure 12 et le profil d'analyse thermogravimétrique de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ est comparé à celui des précurseurs CaH_2 et $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. Comme on peut le voir, CaH_2 est stable

sur l'intervalle de température étudié. Le profil d'analyse thermogravimétrique de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ est différent de celui de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$.

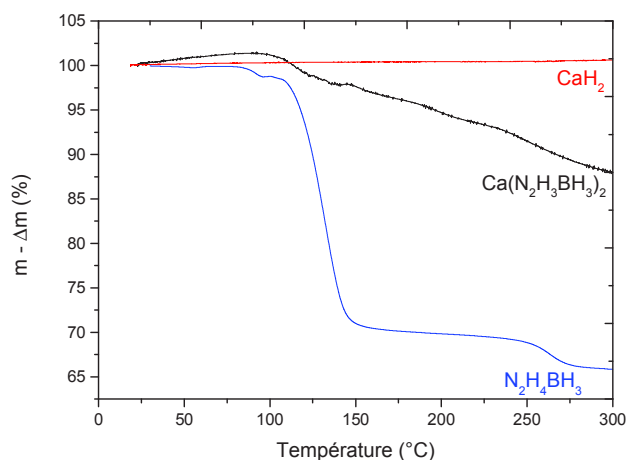


Figure 12. Comparaison des courbes d'analyse thermogravimétrique de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ (en bleu), CaH_2 (en rouge) et $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ (en noir).

Avec $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$, nous observons d'abord un gain de masse de 1,5% entre 65°C et 100°C. Ceci est dû à la poussée d'Archimède $\Delta m = \rho_0 V \left(1 - \frac{T_0}{T} \times \frac{P_0}{P}\right)$, que nous associons à la formation de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ supplémentaire à partir des quantités de précurseurs n'ayant pas réagi lors de la synthèse. Cette formation est associée à une libération d'hydrogène (Eq. 1), et donc d'une augmentation de pression dans le creuset scellé et percé d'un petit trou. Au-dessus de 100°C, nous remarquons une perte de masse plus ou moins linéaire. A 300°C, cette perte de masse équivaut à 15,8%. C'est supérieur aux 9,2% en masse d'hydrogène que le composé $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ contient, laissant supposer la formation de sous-produits gazeux indésirables, vraisemblablement NH_3 .³ En comparaison, l'hydrazine borane perd 35% en masse comme suit: 28% entre 95-160°C dû à la libération d'hydrazine (N_2H_4) et 4,3% de H_2 pur à partir de 250°C [1]. Ces résultats d'analyse thermogravimétrique montrent donc la différence entre les deux composés en terme de stabilité thermique et confirme les modifications structurales déjà observées dans la section précédente. De plus, ils nous laissent à suggérer que la décomposition de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ ne produit peu ou pas d'hydrazine.

Si nous comparons les résultats d'analyse thermogravimétrique de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ avec ceux de $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ disponibles dans la littérature [4], nous observons une grande similarité

³ Nous n'avons malheureusement pas eu l'opportunité de faire de l'analyse de gaz par couplage de l'analyseur thermogravimétrique avec un spectromètre de masse. Elle sera faite ultérieurement.

de comportement. Tous deux présentent une perte de masse voisine dans l'intervalle de température 0-300°C: 15,8% pour $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ et 14% pour $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$. La différence est plus nette au niveau des températures de décomposition : 100°C pour $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ contre 105°C pour $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ [4].

Notre échantillon a aussi été analysé par calorimétrie différentielle à balayage. Pour la vitesse de balayage de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure 13), la décomposition $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ semble se réaliser en trois étapes qui sont représentées par trois pics exothermiques bien définis:

- Le premier compris entre 100 et 125°C ;
- Le deuxième entre 125-175 °C ;
- Le troisième entre 175-300°C.

Les phénomènes observés avant 100°C ne sont pas pris en considération car ils correspondent à la formation de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ à partir des précurseurs n'ayant pas réagis. Le processus en trois étapes suppose donc un processus plus complexe que ne le laisser suggérer les résultats en analyse thermogravimétrique. Nous avons par ailleurs comparé les résultats de calorimétrie différentielle à balayage du composé $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ à ceux d'un mélange $\text{CaH}_2:\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ dans un rapport molaire 1:2 en utilisant une même vitesse de balayage de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure 13). Nous avons constaté que les phénomènes à des températures inférieures à 100°C sont présents dans les deux cas mais avec des valeurs de flux d'énergie faible pour $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$, ce qui renforce l'hypothèse d'une réaction de faible ampleur entre CaH_2 et $\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ résiduel.

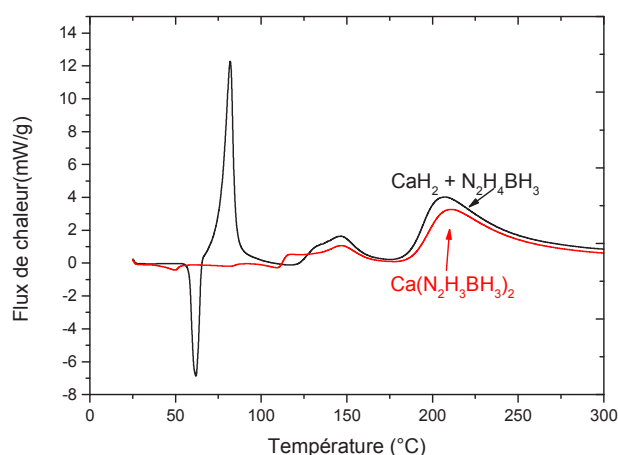


Figure 13. Comparaison des courbes de calorimétrie différentielle à balayage de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ et d'un mélange $\text{CaH}_2:\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ en rapport molaire 1:2.

IV. Conclusion

Dans cette étude, nous avons synthétisé un nouveau dérivé de l'hydrazine borane $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ par modification chimique en présence de l'hydrure de calcium CaH_2 . Notre stratégie était basée sur la substitution cationique d'un hydrogène protique $\text{H}^{\delta+}$ par un cation lithium Ca^{2+} , comme cela avait été fait au chapitre I pour la synthèse du $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$. Nous avons ainsi obtenu l'hydrazinidoborane de calcium de formule $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$.

Pour la synthèse de notre nouveau dérivé, nous avons optimisé les conditions expérimentales de mécanosynthèse (200 rpm, 10 min) et de chauffage (70°C). Nous avons choisi un rapport molaire entre les deux réactifs CaH_2 et $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ de 1:2. Les différentes caractérisations chimiques et structurales nous ont permis de constater:

- Un environnement du groupement BH_3 inchangé malgré l'insertion du Ca^{2+} dans la maille cristalline ;
- Une légère modification dans l'environnement des liaisons N–H et B–N ;
- Un changement dans l'environnement du calcium et la formation d'interactions préférentielles $\text{Ca} \cdots \text{N}$; et,
- Un cation Ca^{2+} est doublement lié, c'est-à-dire à deux entités anioniques $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$ *via* les interactions $\text{Ca} \cdots \text{N}$.

Toutes ces observations ont confirmé la formation du dérivé $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{NH}_3)_2$.

La résolution de la structure cristallographique de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{NH}_3)_2$ ($a = 12,29215(572)$ Å, $b = 10,41001(528)$ Å, $c = 8,255106(453)$ Å, $\beta = 112,2852(35)^\circ$), groupe d'espace C2/c conforte la présence d'un atome de calcium pour deux entités $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$, sachant que le calcium est coordonné à ces deux anions *via* les atomes d'azote centraux (c'est-à-dire l'atome N souligné tel que $\text{NH}_2\text{N}\text{HBH}_3$). Le nombre de motifs présents dans la maille cristallographique est de quatre ($Z = 4$), pour un volume de 35 \AA^3 . Ce volume est dans le même ordre de grandeur que celui des deux précurseurs ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ et CaH_2) ainsi que de ceux des composés NH_3BH_3 et le $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$.

Les analyses thermiques et calorimétriques ont permis d'observer, sous chauffage, le comportement d'un matériau différent à celui du réactif $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, mais qui est assez proche de celui des hydrazinidoboranes alcalins ($\alpha\text{-LiN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $\beta\text{-LiN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $\text{NaN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $\text{KN}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0,25\text{NH}_3$). Le profil de décomposition de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{NH}_3)_2$ nous a

permis de constater une amélioration notable par rapport au $N_2H_4BH_3$ où la quantité libérée du sous-produit hydrazine est nettement inférieure. Par contre, la décomposition thermique du $Ca(N_2H_3NH_3)_2$ semble très semblable à celle de son analogue dérivé de l'ammoniorborane, le $Ca(N_2H_2NH_3)_2$.

Tableau 2. Comparaison des performances des différents dérivés de l'hydrazine borane.

	$LiN_2H_3BH_3$ (Phase α)	$NaN_2H_3BH_3$	$KN_2H_3BH_3$	$LiN_2H_3BH_3 \cdot 0,25NH_3$	$Ca(N_2H_3BH_3)_2$
Capacité en H_2 (%)	11,6	8,9	7,2	12	9,1
Début de déhydrogénation	à partir de 70°C	à partir de 60°C	à partir de 50°C	à partir de 65°C	à partir de 100°C
Perte de masse (%) à 200°C	10	8	10	10	5
Pureté de H_2	++	++	++	-	+

Si nous avons travaillé avec entêtement à la synthèse de ce matériau, c'est aussi pour scruter son potentiel dans le domaine du stockage chimique de l'hydrogène (Tableau 2). D'après nos résultats d'analyse thermogravimétrique, $Ca(N_2H_3BH_3)_2$ est en effet bien plus intéressant que son précurseur $N_2H_4BH_3$ qui est connu pour libérer de grandes quantités d'hydrazine et générer un sous-produit solide instable. Toutefois, dans un contexte plus global, il est à admettre que le potentiel de $Ca(N_2H_3BH_3)_2$ est faible, voire nul, étant surpassé par des matériaux comme $NaN_2H_4BH_3$ et $LiNH_2BH_3$. C'est pour cette raison que nous n'avons pas poussé plus en avant notre étude sur la décomposition/déshydrogénation de $Ca(N_2H_3BH_3)_2$. En effet, pour un matériau à réel potentiel, des analyses des gaz, une caractérisation poussée des sous-produits solides et des tests complémentaires en conditions isothermes sont généralement menées.

Références

1. R. Moury, G. Moussa, U. B. Demirci, J. Hannauer, S. Bernard, E. Petit, A. van der Lee, P. Miele. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 1768-1777.
2. R. Moury, U. B. Demirci, V. Ban, Y. Filinchuk, T. Ichikawa, L. Zeng, K. Goshome, P. Miele. *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 3249-3255.
3. R. Moury, U. B. Demirci, T. Ichikawa, Y. Filinchuk, R. Chiriac, A. van der Lee, P. Miele. *Chem. Sus. Chem.*, 2013, **6**, 667-673.
4. H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Scott, M. E. Bowden, B. L. Davis, A. K. Burrell. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 8995-8997.
5. Y. S. Chua, H. Wu, W. Zhou, T. J. Udovic, G. Wu, Z. Xiong, M. W. Wong, P. Chen. *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 1599-1603.
6. F. Leardini, J. R. Ares, J. Bodega, M. J. Valero-Pedraza, M. A. Bañares, J. F. Fernández, C. Sánchez. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 24430-24435.
7. R. Sridharan, K. H. Mahendran, T. Gnanasekaran, G. Periaswami, U. V. Varadaraju, C. K. Mathews. *J. Nuc. Mat.*, 1995, **223**, 72-79.
8. S. Pylypko, J. F. Petit, S. Ould-Amara, N. Hdhili, A. Taihei, R. Chiriac, T. Ichikawa, M. Cretin, P. Miele, U. B. Demirci. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015, **40**, 14875-14884.
9. Y. S. Chua, Q. Pei, X. Ju, W. Zhou, T. J. Udovic, G. Wu, Z. Xiong, P. Chen, H. Wu. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 11244-11251.
10. A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid, T. Autrey. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1831-1836.
11. G. Wolf, J. Baumann, F. Baitalow, F. P. Hoffmann. *Thermochim. Acta*, 2000; **343**, 19-25.
12. F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Ráler, G. Leitner. *Thermochim. Acta*, 2002; **391**, 159-168.
13. D. J. Heldebrant, A. Karkamkar, N. J. Hess, M. Bowden, S. Rassat, F. Zheng, K. Rappe, T. Autrey. *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5332-5336.
14. X. Chen, X. Bao, J. C. Zhao, S. G. Shore. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 14172-14175.

15. Z. Lin, M. E. Smith. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 224107-224114.
16. D. Laurencin, M. E. Smith. *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.*, 2013, **60**, 1-40.
17. Y. S. Chua, Q. Pei, X. Ju, W. Zhou, T. J. Udovic, G. Wu, Z. Xiong, P. Chen, H. Wu. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 11244-11251.
18. Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David. *Nat. Mater.*, 2007, **7**, 138-141.
19. Y. S. Chua, G. Wu, Z. Xiong, T. He, P. Chen. *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 4899-4904.
20. Thèse de doctorat préparée par Romain Moury à l'Université de Montpellier 2, soutenue le 15-10-2013.
21. R. Moury, U. B. Demirci, T. Ichikawa, Y. Filinchuk, R. Chiriac, A. van der Lee, P. Miele. *Chem. Sus. Chem.* 2013, **6**, 667- 673.
22. H. Wu, W. Zhou, F. E. Pinkerton, T. J. Udovic, T. Yildirim, J. J. Rusha. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7531-7535.
23. A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.*, 2004, **37**, 724-731.
24. D. Louer, M. Louer, *J. Appl. Crystallogr.*, 1972, **5**, 271-275.
25. C. Giacovazzo, Phasing in crystallography a modern perspective, IUCR texts on crystallography, Oxford Science Publications, 1st edition, 2014.
26. R. Owarzany, P. J. Leszczynski, K. J. Fijalkowski, W. Grochala. *Cryst.*, 2016, **6**, 88-120
27. C. B. Lingam, K. R. Babu, S. P. Tewari, G. Vaitheeswaran, S. Lebègue. *Phys. Status Solidi.*, 2011, **5**, 10-12.
28. E. Zintl, A. Harder. *Ztschr. Elektrochem.*, 1936, **41**, 33-51.
29. J. Berosma, B. O. Loopstra. *Acta Cryst.*, 1962, **15**, 92-93.
30. V. Favre-Nicolin, R. Cerny. *J. Appl. Cryst.*, 2002, **35**, 734-743.

Clusters de bore

I. Introduction

Dans les chapitres précédents nous nous sommes intéressés au développement de matériaux à base de bore pour le stockage chimique d'hydrogène. Ici nous allons nous concentrer sur d'autres matériaux à base de bore (en solution aqueuse) mais pour une utilisation comme combustible liquide pour pile à combustible direct [1].

Pour l'application combustible liquide de pile à combustible direct, le composé le plus étudié a été le borohydrure de sodium NaBH_4 en raison de sa forte densité énergétique ($9,3 \text{ Wh.g}^{-1}$) [1]:



Néanmoins, l'oxydation de l'anion borohydrure est confrontée à plusieurs problèmes. Le problème majeur rencontré dans une pile à borohydrure directest l'hydrolyse partielle de BH_4^- (aussi appelé hydrolyse hétérogène) à la surface de l'anode [1], ce qui cause une perte de rendement. Les bulles d'hydrogène produites par cette hydrolyse freinent l'oxydation du BH_4^- et provoque une chute de productivité car elles s'accumulent facilement entre les différentes composantes de la pile. En outre, cela provoque une résistance ohmique qui bloque le transfert des ions OH^- à travers la membrane (polymère échangeuse d'anions) [2]. La chute du rendement n'est pas liée qu'à l'hydrolyse partielle de BH_4^- mais aussi à la diffusion de celui-ci au travers de la membrane anionique. La diffusion de BH_4^- est élevée et cela facilite sa migration vers le compartiment cathodique. Une des conséquences est l'appauvrissement du compartiment anodique en anions BH_4^- [2]. Un dernier défaut de BH_4^- et surtout de la réaction (1) est la formation de sous-produits de type borate [3] dont la réduction est thermodynamiquement impossible dans les conditions de fonctionnement d'une pile à combustible. A noter que la liaison B–O est tout aussi énergétique que la liaison C–O de CO_2 [4]. Cela laisse deviner la complexité et le caractère énergivore du recyclage des borates.

A défaut de trouver un palliatif aux problèmes énoncés ci-dessus, une solution a été de les contourner en proposant un combustible liquide alternatif. L'octahydrotriborate de sodium NaB_3H_8 , qui est un cluster de bore ou un polyborane de faible poids moléculaire, a été proposé comme une alternative possible à NaBH_4 :



Toutefois, les résultats expérimentaux montrent que l'oxydation de ce composé en solution aqueuse alcaline suit un processus assez similaire à celui de la solution aqueuse alcaline de NaBH_4 . Les deux technologies sont en fait confrontées aux mêmes problèmes [5].

Dans ce contexte, nous nous sommes donc intéressés à des clusters de bores stables chimiquement et thermiquement. Avec une telle stabilité, l'hydrolyse hétérogène est une réaction parasite qui ne devrait pas gêner ou entraver la réaction d'oxydation et la difficile oxydation pourrait permettre une oxydation partielle vers un cluster de bore dont la réduction pourrait ensuite être étudiée. Nous avons choisi d'étudier les deux clusters suivants : le *closo*-décaborane de sodium $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ et le 1-oxa-nido-dodécaborate de sodium $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$. Dans ce chapitre, nous décrirons ainsi les protocoles de synthèse de ces deux composés, les différentes caractérisations physico-chimiques que nous avons réalisées, l'étude de la stabilité de ces matériaux en milieu aqueux et les résultats d'oxydation suivis principalement par voltampérométrie cyclique.

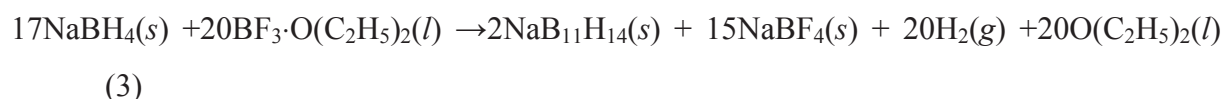
II. Matériel et méthodes

II.1. Synthèse des clusters de bore

La synthèse de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ est réalisée à partir de decahydrodécaborate de triéthylammonium $(\text{Et}_3\text{NH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (Katchem, 98%) par substitution cationique du cation Et_3NH^+ par le cation Na^+ [6]. Pour ce faire, nous avons utilisé une verrerie de type Schlenk afin d'éviter l'oxydation du réactif. La substitution est réalisée grâce à une solution de NaOH (Alfa-Aeser, 98%) à 0,13 M (100 mL) que nous ajoutons à une suspension (100 mL) de $(\text{Et}_3\text{NH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (2 g) préparée au préalable en boîte à gants (MBraunM200B, atmosphère d'argon sec, $\text{O}_2 < 0,1$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 0,1$ ppm). L'addition de soude se fait en une portion à température ambiante, sous atmosphère d'argon et sous agitation. Le mélange est ensuite chauffé pendant 2 h à 90°C . Une solution limpide se forme, ce qui indique la fin de la substitution cationique. Le composé $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ est alors récupéré par extraction du solvant. Typiquement, le ballon de type Schlenk contenant la solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (à température ambiante) est relié par un pont avec un autre ballon Schlenk plongé dans l'azote liquide. *Via* le robinet du second ballon, l'ensemble est mis sous vide, ce qui permet la sublimation de l'eau dans le premier ballon et la condensation dans le second maintenu à

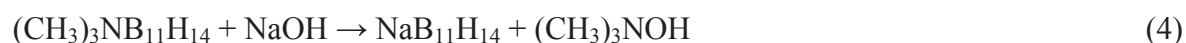
température de l'azote liquide. Une fois l'extraction terminée, la poudre ainsi obtenue est maintenue sous vide dynamique pendant une nuit de façon à terminer le séchage.

La synthèse du $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ est complexe et se fait en plusieurs étapes. Lors de la synthèse, plusieurs intermédiaires toxiques (B_2H_6 , B_2H_7) sont produits et il est crucial de prendre toutes les précautions nécessaires. La synthèse se fait sur une rampe mixte vide-argon en utilisant de la verrerie de type Schlenk. La première étape de la synthèse vise à la production de l'intermédiaire $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ (tétradeca-hydro-undecaborate de sodium) à partir de NaBH_4 (Sigma-Aldrich, 98%) [7]. Pour ce faire, 15 g de ce dernier sont pesés en boîte à gants et transférés dans un ballon tricol de type Schlenk. Une fois sur la rampe mixte vide-argon, le ballon est équipé d'une ampoule à addition dans laquelle 63 mL d'éthérate de trifluorure de bore $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Sigma-Aldrich, 46,5% en volume de BF_3) sont ajoutés. Le ballon est par ailleurs surmonté d'un réfrigérant pour éviter l'évaporation du solvant pendant la synthèse. Le solvant utilisé est le diglyme $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ (Sigma-Aldrich, 99,5%) connu pour sa température d'ébullition élevée (162°C). 100 mL de ce solvant sont ajoutés dans le ballon pour dissoudre les 15 g de NaBH_4 , puis la température de réaction est fixée à 105°C. S'ensuit l'ajout goutte à goutte de $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sur une période de 6 h. Le mélange est laissé sous agitation durant 3 h de réaction, ce qui conduit à la formation d'un précipité jaune. A cette étape, l'anion $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ accompagné d'impuretés (Eq. 3) est formé. L'équation globale de la formation du $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ est :



Le précipité jaune est alors filtré afin d'isoler le cluster de bore, puis le solvant est extrait. Pour ce faire dans de bonnes conditions, le filtrat doit être chauffé à 80°C du fait de la température d'ébullition du diglyme. Toutefois, l'extraction du solvant doit se faire de manière incomplète (à hauteur de 80%) à cause de la présence d'impuretés instables à l'état solide et sec à 80°C (risque d'inflammation et d'explosion). C'est pourquoi, afin d'éliminer la totalité du diglyme et récupérer l'anion $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$, une solution de chlorhydrate de triméthylamine $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ (Sigma-Aldrich, 98%) est utilisée en raison de sa température d'ébullition d'environ 30°C. Le cation $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ réagit avec les différents anions présents dans le milieu et se forme un précipité jaune dans l'eau. La filtration du précipité permettra de récupérer le composé $(\text{CH}_3)_3\text{NB}_{11}\text{H}_{14}$ ainsi que des impuretés insolubles. Le diglyme restant (~20%), qui est miscible dans l'eau, est évacué au moment de la filtration. Afin d'éliminer les

dernières impuretés présentes dans la poudre obtenue après filtration, une dilution dans l'acétone C₃H₆O (Sigma-Aldrich, 99,9%) est effectué. S'ensuit l'ajout d'eau à la température d'ébullition de l'acétone (57°C). La miscibilité de l'acétone dans l'eau et l'insolubilité du (CH₃)₃NB₁₁H₁₄ dans H₂O permet de former un mélange de phases. La récupération du (CH₃)₃NB₁₁H₁₄ pur est ainsi possible par filtration de cette suspension. Pour substituer le cation (CH₃)₃N⁺ par Na⁺, 1 g de (CH₃)₃NB₁₁H₁₄ est mis à réagir avec 0,208 g de NaOH (Alfa Aesar, 98 %) dans l'eau à 80°C pendant deux heures (Eq.4) :



L'eau est ensuite extraite à 80°C. La dernière étape de la synthèse pour obtenir NaB₁₁H₁₂O est l'oxydation de NaB₁₁H₁₄ en milieu basique (solution de NaOH à 0,1 M). Le mélange est laissé sous agitation pendant 21 jours et le processus se termine par une extraction du solvant et un séchage sous vide dynamique pendant une nuit.

II.2. Caractérisation

La structure moléculaire des solides a été analysée en utilisant les spectroscopies infrarouge (IR), Raman et à résonance magnétique nucléaire (RMN). Les spectres IR ont été enregistrés en mode réflexion totale atténuée (ATR) avec un spectromètre Nicolet 710 permettant une résolution de 4 cm⁻¹ avec une accumulation de 32 scans sur l'intervalle de nombre d'onde 4000-400 cm⁻¹. Les mesures de spectroscopie Raman ont été faites sur l'intervalle 500 à 4000 cm⁻¹ en mode transmittance à l'aide d'un microspectromètre confocal Labram HB équipé d'un laser à longueur d'un objectif ×50LF, N.A = 0,5, avec une résolution de 1 cm⁻¹. La spectroscopie RMN du noyau ¹¹B (BBO10, 96,29 MHz, D₂O, 30°C) et du noyau ¹H (¹H/¹³C, 300,13 MHz, CD₃CN, 30°C) a été effectuée sur un appareil Bruker AVANCE 300 NMR équipé de différentes sondes de mesure. Les tubes utilisés avaient un diamètre de 2,5 mm pour les analyses du proton, et de 5 mm pour les analyses du bore. L'acétonitriledeutééré CD₃CN (Eurisotop) a été utilisé comme solvant.

Le NaB₁₁H₁₂O (1 mL, 10⁻³ M) a été identifié grâce à un spectromètre de masse (WATERS Quattro Micro API, d'une puissance de 2 kW). Le temps des mesures est de 5 minutes avec un scan chaque 20 secondes. La différence de potentiel imposé est de 30 V en mode ES. Les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées pour l'identification des sous-produits d'oxydation des deux clusters de bore. M. Eddy Petit de l'Institut Européen des membranes dans le cadre d'une collaboration avec un de mes encadrants

La structure cristalline des solides a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre en utilisant le diffractomètre disponible au laboratoire (PANalytical X'PERT; source Cu-K α de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Les paramètres de maille et les structures cristallines ont été déterminés en utilisant les différents logiciels disponibles : DICVOL06 [8], JANA2006 [9] et FoX [10].

Pour mieux comprendre le comportement thermique des clusters de bore, nous les avons analysés par analyse thermogravimétrique sur un appareil TA Instrument de type Q500 en utilisant une rampe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Nous avons aussi effectués des analyses par calorimètre différentielle à balayage à différentes vitesses de chauffe ($1, 3, 5$ et $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sur un appareil DSC Q20 de TA Instruments. Toutes les analyses ont été effectuées : (i) sous azote en utilisant un débit de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; (ii) sur l'intervalle de température $25\text{-}400^\circ\text{C}$; (iii) en utilisant des creusets en aluminium munis d'un couvercle permettant de protéger les échantillons de l'humidité et de l'air durant leur transfert de la boîte à gants à l'appareil de mesure (le couvercle est percé juste avant le début de la manipulation afin de permettre l'évacuation des gaz produits durant le traitement thermique).

Les analyses électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en Pyrex de 100 mL. En raison de l'extrême sensibilité des analyses électrochimiques aux polluants, nous avons nettoyé tous les dispositifs avant chaque expérience avec de l'acide de Caro (acide peroxymonosulfurique H_2SO_5), et rincé avec de l'eau Milli-Q ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C). La cellule contient cinq entrées qui permettent d'y placer les différentes électrodes. Nous avons utilisé une électrode de référence au calomel saturé en KCl et une contre-électrode en platine. Nous avons utilisé une électrode de travail tournante équipée de différents métaux massifs :

- Or ($\varnothing 2 \text{ mm}$, radiometer).
- Platine ($\varnothing 2 \text{ mm}$, radiometer).
- Argent ($\varnothing 4 \text{ mm}$, radiometer).

Les embouts d'électrode de travail sont également polis après chaque expérience sur un disque en feutre agrémenté d'une petite quantité de pâte diamantée ($0,1 \mu\text{m}$) et trempés 10 min dans un bain à ultrasons rempli d'acétone, d'éthanol et d'eau Milli-Q (pour éliminer les résidus de pâte diamantée). Les tests d'oxydation et de réduction ont été suivis par voltampérométrie cyclique (potentiostat $\mu\text{Autolab}^{\text{®}}$ Type III). Les analyses sont effectuées sur un intervalle de potentiel de $-1,1$ à $0,6 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence au calomel

saturé. La vitesse de balayage choisie est de $100 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$. Les concentrations des solutions choisies est de 10^{-3} M afin de limiter les interactions entre les molécules de combustible dans la solution. Pour avoir une bonne cinétique, nous avons utilisé un rapport combustible sur électrolyte supérieur à 10 [11]. Les solutions électrolytiques utilisées (basique) avaient une concentration de 0,1M.

III. Résultats et discussions pour $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$

III.1. Caractérisations moléculaires et structurales de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$

Le spectre RMN du noyau $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ en solution est caractéristique de l'anion $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ (Figure 1a). Nous distinguons un doublet à -1 ppm ($J_{\text{BH}} = 140,1 \text{ Hz}$) et un autre à -29 ppm ($J_{\text{BH}} = 125,4 \text{ Hz}$) d'une intensité relative de 4:1 [6]. Les deux doublets révèlent la présence de deux environnements de bore dans le cluster, à savoir les 8 atomes du squelette du polyèdre et les deux atomes en sommets (Figure 1b). La différence de déplacement chimique s'explique par une différence de densité électronique sur chacun des atomes de bore. Ceux des sommets sont plus riches en densité électronique [11], ce qui conduit à un déplacement chimique plus haut. Le couplage $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ est représenté sous forme de doublet car le noyau ^{11}B peut interagir avec les deux états de spins du noyau ^1H (1/2 et -1/2). Aucun autre pic de composé contenant du bore n'a été détecté.

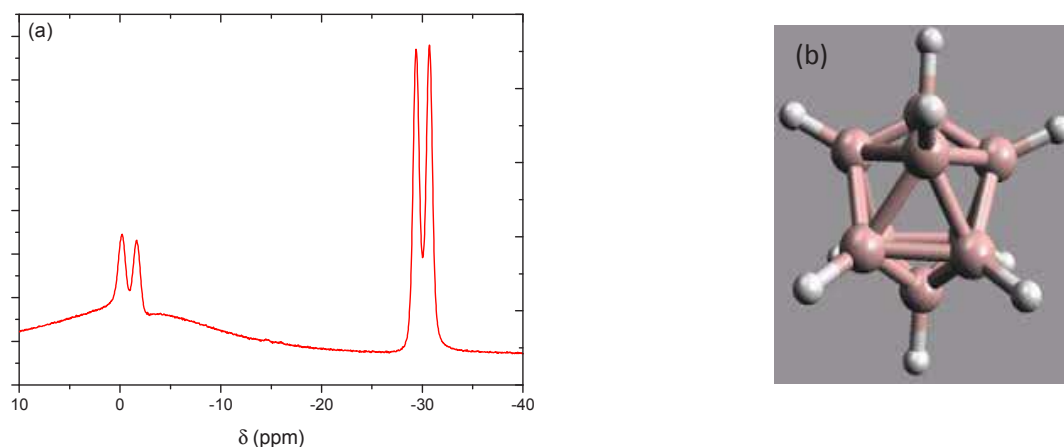


Figure 1. (a) Spectre RMN en solution du noyau $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ du $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. (b) Structure du cluster $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ [12].

Le spectre RMN du noyau ^1H (Figure 2) confirme la formation du $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, d'une part par l'absence de signaux qui auraient pu être attribués aux intermédiaires de réaction,

d'autre par l'attribution des signaux observés à l'aide de la bibliographie [13]. Le spectre montre deux quadruplés à 0 et 3 ppm avec tous deux des intensités intégrées 1:1:1:1, et sont attribués aux hydrogènes liés aux deux types d'atome de bore (Figure 1a). Pour chaque type d'atome de bore, l'obtention d'un quadruplé s'explique par les quatre états de spin de ^{11}B ($3/2, 1/2, -1/2, -3/2$) ayant chacun un moment magnétique propre. Le noyau ^1H ressentira les quatre champs produit par l'interaction des différents moments magnétiques avec le champ extérieur imposé B_0 et sera traduit par un quadruplés sur le spectre [13]. A noter pour les deux quadruplés la présence de signaux supplémentaires qui sont dus au couplage de l'isotope ^{10}B avec le noyau ^1H [14].

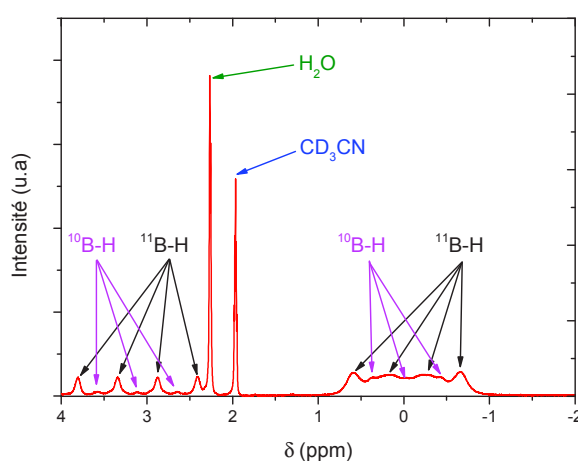


Figure 2. Spectre RMN en solution du noyau ^1H du solide $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

Le spectre RMN du noyau ^{23}Na (Figure 3) nous permet d'observer la présence d'un seul pic simple à $-7,5$ ppm. Ce déplacement chimique est différent de celui de NaOH (1 ppm) et est caractéristique d'un environnement organométallique [15]. Ce résultat confirme la substitution cationique lors de la synthèse et la formation effective de $\text{NaB}_{10}\text{H}_{10}$.

Les analyses RMN ci-dessus décrites confirment la pureté de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. La pureté du produit a été estimée comme étant $\geq 97\%$.

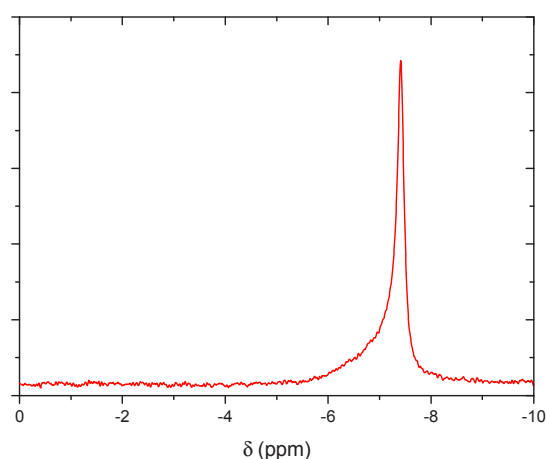


Figure 3. Spectre RMN en solution du noyau ^{23}Na du solide $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

Le spectre IR de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ est montré à la Figure 4. Les vibrations d'élongation symétriques et asymétriques de la liaison B–H sont identifiées dans l'intervalle 2300-2500 cm^{-1} . La bande à 1442 cm^{-1} est caractéristique d'une liaison de déformation de la liaison B-H comme dans le cas du pentaborane [16]. Les bandes à 1025-1082 cm^{-1} sont attribuées à la vibration du squelette du bore [17]. La bande à 1245 cm^{-1} est due à la déformation dans le plan de la liaison B–H par analogie avec la structure de l'anion B_3H_8^- [18]. La vibration de rotation dans le plan de la liaison B–H se voit *via* les bandes situées entre 662-742 cm^{-1} , conformément à ce qui a été observé pour d'autres clusters comme B_3H_8^- et $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [19]. Les bandes à 1619, 3500 et 3600 cm^{-1} sont dues aux molécules d'eau adsorbées par le cluster.

Le spectre Raman de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ est montré à la Figure 5. On observe les mêmes signaux vibrationnels que ceux déjà observés sur le spectre IR (Figure 4), excepté les pics correspondant à l'eau, ayant un moment dipolaire important la diffusion des rayons laser utilisés pour les analyses Raman ont du mal à se diffuser. Les données sont en accord avec les autres travaux déjà publiés sur ce composé [19,20].

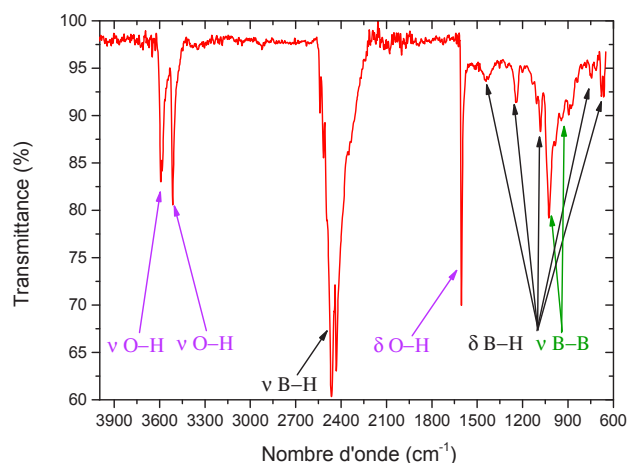


Figure 4. Spectre IR de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

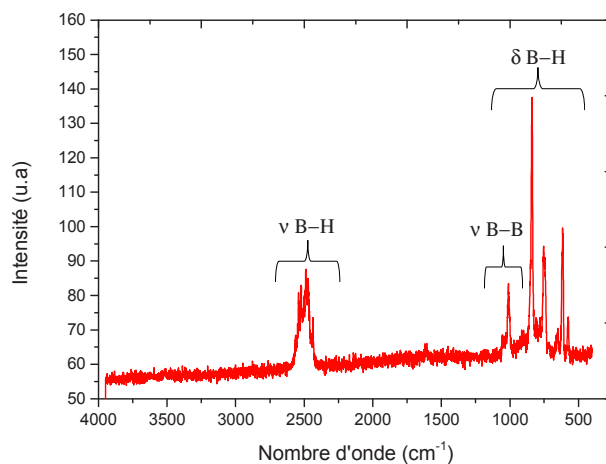


Figure 5. Spectre Raman de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

A l’image des travaux concernant NaBH_4 et NaB_3H_8 [5, 21, 22], l’étude de la stabilité du cluster de bore $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ en solution aqueuse alcaline est cruciale pour l’utilisation de celui-ci comme combustible liquide, c’est-à-dire pour les expériences d’oxydation. Nous avons donc préparé une solution aqueuse à 1 M en NaOH dans laquelle a été ajoutée du $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ pour avoir une concentration de 10^{-5} M. La solution ainsi préparée a été analysée par spectroscopie RMN du noyau ^{11}B à l’état frais et après un stockage de 25 jours en boîte à gants (pour éviter toute pollution au CO_2 qui se solubilise en forme des carbonates et pour éviter la présence de O_2). Les spectres sont montrés à la Figure 6. Ils sont superposables, ce qui montre la bonne stabilité de ce composé en milieu basique. On peut toutefois noter la

présence d'un singulet supplémentaire à 2 ppm. Ce nouveau signal est significatif d'une légère oxydation du composé.

La même expérience a été tentée mais en utilisant une solution aqueuse acide (0,1 M de H_2SO_4). Nous avons constaté que le composé est instable et se décompose violemment (hydrolyse rapide avec formation de H_2 qui s'enflamme en présence d'air). Pour des raisons évidentes de sécurité, cette expérience n'a pas été répétée. On peut en conclure que la stabilité de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ en solution aqueuse est relative, puisqu'assez bonne en milieu alcalin mais très mauvaise en milieu acide. Il ne fait pas partie des clusters de bore réputés très stables. Ce composé peut toutefois être considéré comme un combustible anodique liquide potentiel du fait de sa stabilité à $\text{pH} > 7$.

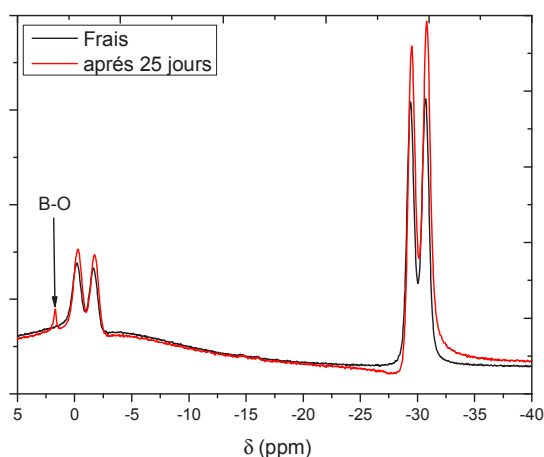


Figure 6. Spectres RMN en solution du noyau ^{11}B de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ en solution aqueuse alcaline (NaOH de 1 M) : à l'état frais (juste après la préparation de la solution) et après un stockage de 25 jours en boîte à gants.

Grace à l'analyse thermogravimétrique et à la calorimétrie différentielle à balayage nous avons pu déterminer les étapes de décomposition du $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (Figure 7). On peut noter deux pertes de masses associées à deux phénomènes endothermiques. La première perte démarre au début de l'analyse (à 25°C) et est égale à 1 % en masse. Le pic endothermique est concomitant et de faible intensité. Ce phénomène s'explique par la perte des molécules d'eau faiblement adsorbées par le cluster. La deuxième perte de masse est précédée par un plateau entre 50 et 100°C ; elle démarre à 100°C et est d'environ 9,5 %. Le pic endothermique associé est important ($25,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) On peut comparer ce résultat de calorimétrie à celui de $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ qui présente le même pic endothermique (à 143°C) [17]. Ils sont dus à la perte

d'eau de complexation. Il est alors possible, à partir de la perte de masse de 10,5 %, de déterminer la quantité de H₂O adsorbée par le Na₂B₁₀H₁₀ (M_w = 164 g.mol⁻¹), qui s'avère être de une molécule de H₂O pour une molécule de Na₂B₁₀H₁₀. On peut donc proposer la formule Na₂B₁₀H₁₀·H₂O. En outre, on peut donc conclure que Na₂B₁₀H₁₀·H₂O a une stabilité thermique satisfaisante pour l'application que nous visons, à savoir l'oxydation à basse température.

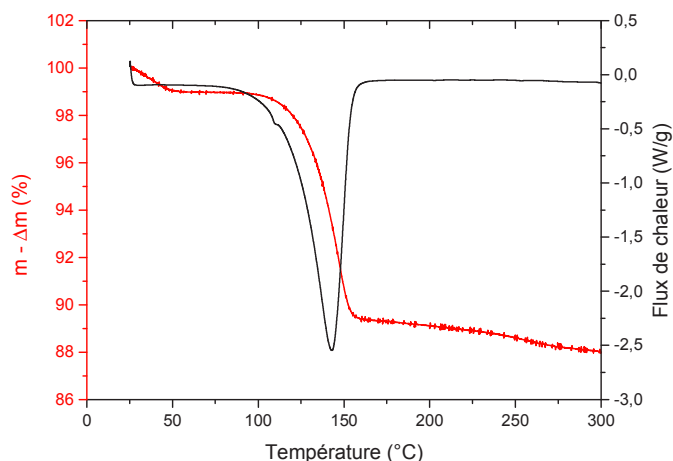


Figure 7. Courbes d'analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage de Na₂B₁₀H₁₀.

Pour les analyses par diffraction de rayons X, nous avons travaillé sur la forme déshydratée de Na₂B₁₀H₁₀·H₂O. Pour ce faire, ce dernier a été chauffé à 110°C pendant une nuit sous vide. Le composé Na₂B₁₀H₁₀ a alors été stocké et manipulé en boîte à gants. Le diffractogramme de Na₂B₁₀H₁₀ est présenté à la Figure 8. Il nous a alors été possible de déterminer les paramètres de maille. Pour cela, nous avons utilisé le programme DICVOL06 développé par Louër [6]. L'algorithme utilisé est basé sur une stratégie d'essais-erreurs de la variation, dans l'espace direct, des paramètres de maille par dichotomie successive. Une recherche exhaustive des paramètres de maille est effectuée dans des intervalles finis. Les erreurs absolues sont traitées par comparaison entre les lignes calculées avec les lignes expérimentales. Une solution dans un système monoclinique a été trouvée :

- $a = 10,3148 \text{ \AA}$, $b = 13,12439 \text{ \AA}$, $c = 6,7103 \text{ \AA}$;
- $\beta = 93,594^\circ$;
- $V = 902,2 \text{ \AA}^3$.

A partir de cette maille, l'affinement par la méthode de Le Bail en utilisant le logiciel JANA2006 a permis de déterminer le groupe d'espace $P2_1/c$, après affinement de 12 paramètres en utilisant une fonction pseudo-Voigt. Les paramètres de maille suivants ont alors été obtenus :

- $a = 10,3207(0,1) \text{ \AA}$, $b = 13,0915(0,1) \text{ \AA}$, $c = 6,6907(0,1) \text{ \AA}$;
- $\beta = 93,577(0,1)^\circ$

avec les facteurs d'accord suivants:

- $\text{GoF} = 1,86$, $\text{Rp} = 7,58 \%$, $\text{Rwp} = 10,30 \%$;

dans le groupe d'espace $P2_1/c$. Nous avons ensuite entrepris la résolution structurale de cette phase en utilisant une stratégie en combinant des méthodes directes (Expo 2014, [23]). Sur cette base, nous avons ensuite réalisé l'affinement de structure par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel JANA2006 et en considérant la partie $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ rigide. La Figure 8 montre le résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme du $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

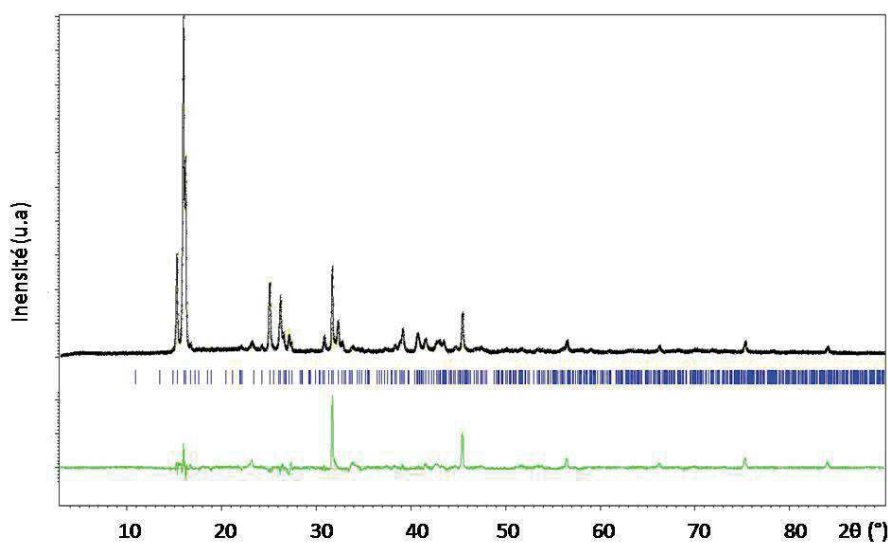


Figure 8. Résultat de l'affinement complet par la méthode de Rietveld : en noir le diffractogramme expérimental, et en rouge le diffractogramme obtenu avec les deux modèles structuraux (sous la courbe noire). La série de barres verticales (en bleu) correspond aux positions de Bragg pour $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. La courbe verte montre la différence entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme simulé.

La structure cristalline peut être dérivée d'un agencement hexagonal légèrement déformé des anions avec des cations dans les interstices tétraédriques (Figure 9). Les positions des différents atomes composant le cluster sont présentées dans le Tableau 1. Elles sont peu modifiées par rapport aux positions déjà connues. Tous les atomes du cluster occupent des sites 4 e. Deux atomes de bore forment quatre liaisons B–B, par contre les huit autres atomes forment cinq liaisons B–B avec des liaisons comprises entre 1,5927 et 2,0566 Å. Les angles B–B–B sont compris entre 52,333 et 73,855°. La distance Na...B est de 3,4 Å (3,16 Å dans la référence [6]).

Tableau 1. Paramètres structuraux expérimentaux obtenus pour Na₂B₁₀H₁₀. Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été reportées.

Atomes	Site	Occ	x	y	z	U _{iso} (Å ²)
Na1	4e	1	1,002461(1)	0,623156(1)	0,786731(1)	0,05626(1)
Na2	4e	1	0,49804(1)	0,612973(1)	0,683771(1)	0,111986(1)
B1	4e	1	0,243123(1)	0,426893(1)	0,991199(1)	0,085652(1)
B2	4e	1	0,30574(1)	0,27634(1)	0,712865(1)	0,085652(1)
B3	4e	1	0,367941(1)	0,373707(1)	0,903807(1)	0,085652(1)
B4	4e	1	0,139768(1)	0,308713(1)	0,6705(1)	0,085652(1)
B5	4e	1	0,357387(1)	0,403064(1)	0,606559(1)	0,085652(1)
B6	4e	1	0,113429(1)	0,432771(1)	0,809424(1)	0,085652(1)
B7	4e	1	0,287075(1)	0,489976(1)	0,789413(1)	0,085652(1)
B8	4e	1	0,245767(1)	0,320798(1)	0,50628(1)	0,085652(1)
B9	4e	1	0,184374(1)	0,434405(1)	0,580465(1)	0,085652(1)
B10	4e	1	0,208264(1)	0,30668(1)	0,928007(1)	0,085652(1)

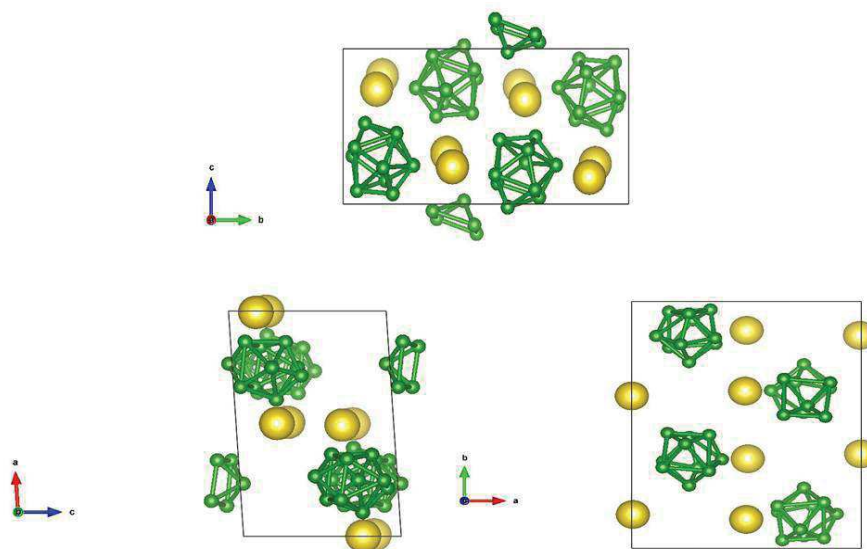


Figure 9. Modèle structural théorique obtenu pour le solide Na₂B₁₀H₁₀ suivant les différents axes cristallographiques.

III.2. Tests d'oxydation de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$

Les premiers essais d'oxydation ont été effectués sur une électrode en platine massif. Nous l'avons choisi car c'est le matériau électrocatalytique le plus utilisé en pile à combustible [24, 25]. De plus, de l'hydrolyse spontanée a été relevée pour NaBH_4 et NaB_3H_8 ce qui nous permettra d'identifier la présence ou l'absence de cette réaction parasite dans le cas de nos clusters de bore [26, 5].

Avant de présenter les résultats d'oxydation de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, il est important de discuter brièvement le comportement de l'électrolyte (0,1 M NaOH) en présence de l'électrode de platine. Le voltammogramme est montré à la Figure 10. La courbe présente trois pics d'oxydation : o_1 à -1,0 V vs ECS attribué à l'oxydation du H_2 produit par électrolyse de la solution aqueuse [27] ; o_2 et o_3 pour la désorption des atomes d'hydrogène adsorbés en surface de l'anode [28]. Lors du balayage retour, nous observons deux pics de réductions r_1 et r_2 . Le premier pic de réduction est associé à la réduction de la surface du platine (oxydé lors du balayage positif à $> 0,3$ V). Par contre r_2 est associé à l'adsorption de H.

Pour l'oxydation de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (Figure 11), nous observons trois pics d'oxydations : o_4 et o_5 au balayage positif et o_6 au balayage négatif. Nous observons en outre un seul pic de réduction r_1 à -0,3 V qui est dû à la réduction du platine comme dans le cas de l'électrolyte seul. Contrairement aux anions BH_4^- et B_3H_8^- , nous n'enregistrons pas de pic d'oxydation de H_2 produit par hydrolyse à -1V [5, 29, 30]. Les deux oxydations o_4 et o_5 à -0,75 et -0,6 V ne doivent pas être confondues avec la désorption de l'hydrogène à la surface de l'anode comme observé pour l'électrolyte. En effet, leur intensité croît avec l'augmentation de la vitesse de rotation (Figure 11). La présence de plusieurs pics d'oxydation nous laisse à supposer que l'oxydation de $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ (o_4 et o_5) se fait par oxydation directe et/ou par oxydation d'intermédiaires formés *in-situ*. L'absence de phénomène d'hydrolyse dans notre cas nous permet d'attribuer le pic o_4 (-0,75 V) à l'adsorption dissociative de $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$. Le pic o_6 a une intensité légèrement supérieure à celle des deux oxydations précédentes et s'effectue sur l'intervalle de potentiel -0,9 à -0,4 V. Il peut être aussi attribué à l'oxydation directe du combustible ou/et des intermédiaires formés *in-situ*. L'augmentation de l'intensité avec l'augmentation de la vitesse de rotation (entre 0 et 1500 rpm) montre que le transport des espèces actives vers l'anode est commandé par la diffusion-convection dans la région du courant limite [31]. L'augmentation est toutefois légère car le temps de séjour des intermédiaires électro-actifs faiblement adsorbés diminue avec l'élévation de la vitesse de

rotation [32]. Pour une vitesse de rotation supérieure à 1500 rpm, nous observons une baisse d'intensité. Cela est attribué à la présence d'espèces adsorbées plus fortement en surface de catalyseur, ce qui a pour effet de diminuer la surface active et d'empêcher l'arrivée d'espèces électro-active à l'anode. Tous ces résultats permettent de dire que le platine n'est pas une électrode efficace pour l'oxydation de $B_{10}H_{10}^{2-}$.

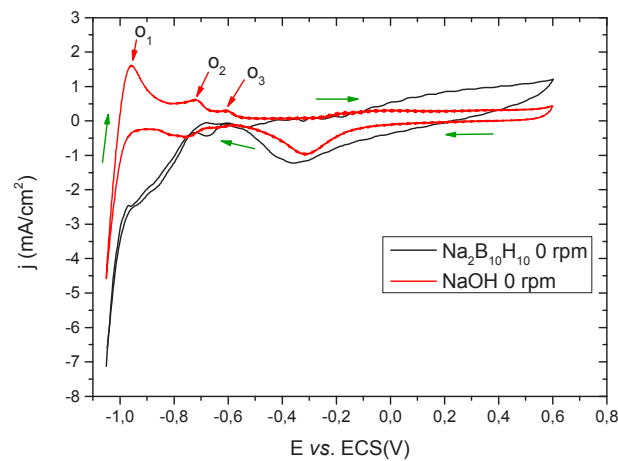


Figure 10. Oxydation de l'électrolyte pur (0,1 M NaOH) et de la solution aqueuse alcaline de $Na_2B_{10}H_{10}$ (0,001 M) sur une électrode en platine (ECS pour électrode au calomel saturé) à une vitesse de balayage de 100 mV à $T = 25^\circ C$.

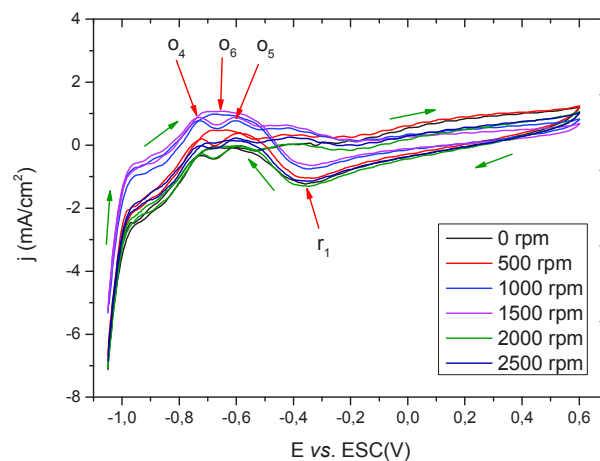
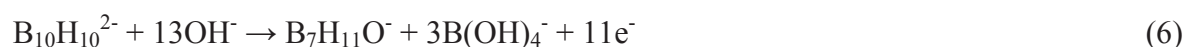


Figure 11. Oxydation de la solution aqueuse alcaline de $Na_2B_{10}H_{10}$ (0,001 M) sur une électrode en platine (ECS pour électrode au calomel saturé) à différentes vitesses de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ à $T = 25^\circ C$.

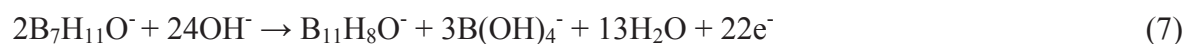
Pour compléter notre analyse sur l'attribution des pics d'oxydation de notre échantillon, nous avons étudié le milieu réactionnel de façon à analyser par spectrométrie de masse les molécules présentes en solution aqueuses. L'échantillonnage s'est fait tous les 100 cycles d'oxydation (pas de balayage négatif). Les spectromètres ne sont pas présentés ici dans un souci de concision et de clarté de la discussion. Nous proposons seulement les hypothèses en termes de réactions d'oxydation en fonction des intermédiaires/espèces qui ont été détectés et identifiés. Il s'avère que la réaction sur l'électrode de platine est complexe. Nous avons pu déterminer plusieurs espèces au travers des valeurs m/z , à savoir $B_{10}H_9^-$ ($m/z = 116,4$) [33], $B_7H_{11}O^-$ ($m/z = 102,2$) [34], $B_7H_9O^-$ ($m/z = 100,2$) [35], $B_{11}H_8O^-$ ($m/z = 142,6$) [36]. La présence de l'anion $B_{10}H_9^-$ confirme les pics o_4 et o_5 supposant l'adsorption dissociative du $B_{10}H_{10}^{2-}$ (Eq. 5) et l'oxydation de l'hydrure dissocié [5] :



Néanmoins, l'adsorption dissociative de $B_{10}H_9^-$ n'est pas à écarter, notamment pour le pic o_5 . La présence de l'anion $B_7H_{11}O^-$ nous permet d'attribuer o_6 à l'oxydation directe du $B_{10}H_{10}^{2-}$ suivant la réaction ci-dessous :



La présence de l'anion $B_{11}H_8O^-$ peut être due à une réaction de combinaison des produits $B_7H_{11}O^-$:



Toutefois, le nombre d'électrons important produit par cette réaction et la faible intensité obtenue nous laisse à déduire que cette réaction serait minoritaire. Enfin, avec l'identification des anions $B_7H_9O^-$, le pic o_6 est supposé engendrer de l'adsorption dissociative du $B_7H_{11}O^-$ accompagné d'une oxydation des hydrures :



La formation des composés contenant des oxygènes est liée à une substitution nucléophile des atomes d'hydrogène par des atomes d'oxygène [37].

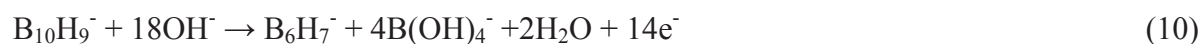
Nous avons ensuite étudié une électrode massive en or. Le voltammogramme de l'électrolyte (Figure 12) présente un pic d'oxydation o_7 attribué à l'oxydation de la surface de l'or et un pic de réduction r_1 qui représente la réduction des oxydes formés à la surface [25]. Il

est connu que l'électrode d'or ne valorise pas H₂ qui serait dû à l'hydrolyse et les H_{ad} [27]. L'oxydation de Na₂B₁₀H₁₀ sur l'électrode d'or est illustrée à la Figure 13. Nous observons une vague d'oxydation o₇ au balayage positif et un pic d'oxydation o₈ au balayage négatif. On a donc un processus d'oxydations qui sont purement irréversibles. Le pic o₇ (0,29 V) est dû à l'oxydation directe de B₁₀H₁₀²⁻. L'incapacité de l'or à générer un courant < -0,2 V suggère que soit l'anion B₁₀H₁₀²⁻ ne se dissocie pas sur la surface de l'électrode, soit l'or n'est pas en mesure de valoriser les atomes d'hydrogène adsorbés qui auraient été formés aux bas potentiels. Le pic o₈ (-0,01 V) est attribué à l'oxydation directe du B₁₀H₁₀²⁻ et/ou d'intermédiaires réactionnels. Comme dans le cas de l'électrode en platine, l'intensité des pics d'oxydation croît faiblement avec l'augmentation de la vitesse de rotation (Figure 12). Les mêmes conclusions peuvent donc être faites. Enfin, comme pour le platine, nous pouvons dire que l'électrode d'or n'est pas un catalyseur optimisé pour l'oxydation de l'anion B₁₀H₁₀²⁻.

Comme pour l'électrode de platine, nous avons analysé l'électrolyte au cours de l'oxydation de notre cluster sur électrode d'or. Nous avons détecté et identifié les composés suivants : B₅H₁₄⁻ (*m/z* = 69) [37], B₆H₇⁻ (*m/z* = 71) [37], B₇H₁₁O⁻ (*m/z* = 102,3) [34], B₁₁H₈O⁻ (*m/z* = 142,9) [36], B₇H₉O⁻ (*m/z* = 100,4) [35]. La décomposition est clairement complexe. La présence du B₁₀H₉⁻ est expliquée par une adsorption dissociative à bas potentiel selon la réaction suivante :



L'identification des anions B₅H₁₄⁻, B₆H₇⁻ et B₇H₁₁O⁻ nous permet d'attribuer le pic o₈ à l'oxydation direct du B₁₀H₁₀²⁻ et/ou à l'oxydation du B₁₀H₉⁻ :



La présence de l'anion B₁₁H₈O⁻ est probablement due à une réaction de recombinaison de B₆H₇⁻ (Eq. 11). L'identification de B₇H₈O⁻ et d'une faible quantité de B₇H₉O⁻ nous laissent envisager que le pic o₉ est lié à l'oxydation B₇H₁₁O⁻ (Eq 13, 14) :



Comme indiqué ci-dessus, les entités $B_{11}H_{10}O^-$, $B_{11}H_{12}O^-$ et $B_{11}H_{12}OH_2^-$ ont aussi été identifiées, mais ils étaient présents sous forme de traces (négligeables dans notre effort de compréhension des mécanismes, déjà assez complexe avec les autres anions détectés).

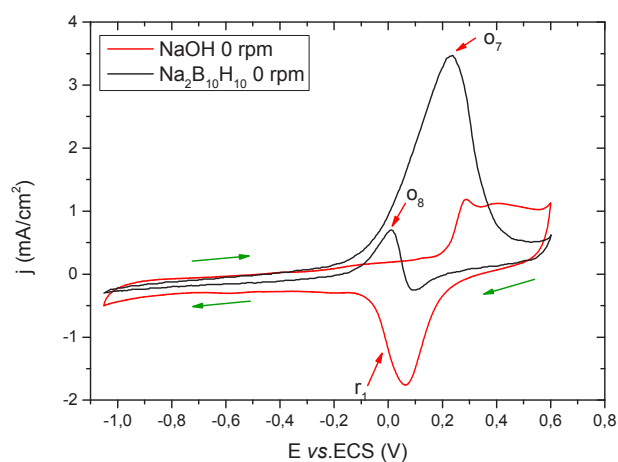


Figure 12. Oxydation de l'électrolyte pur (0,1 M NaOH) et de la solution aqueuse alcaline de $Na_2B_{10}H_{10}$ (0,001 M) sur une électrode en or (ECS pour électrode au calomel saturé) à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

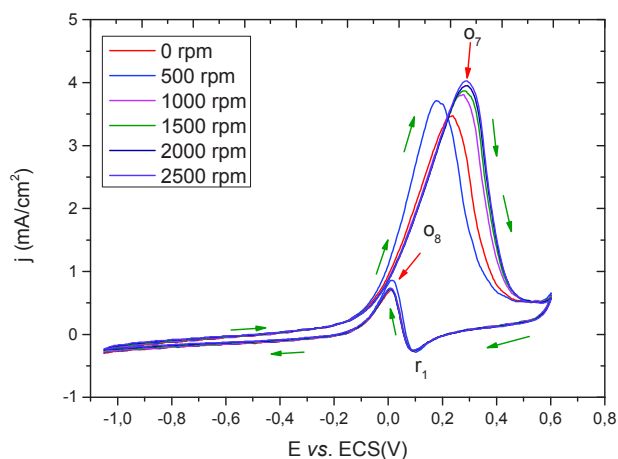


Figure 13. Oxydation de la solution aqueuse alcaline de $Na_2B_{10}H_{10}$ (0,001 M) sur une électrode en or (ECS pour électrode au calomel saturé) à différentes vitesses de balayage de 100 mV à $T = 25^\circ\text{C}$.

Comme alternative, nous avons aussi étudié une électrode d'argent. Sur le voltammogramme obtenu pour l'électrolyte seul (NaOH à 0,1 M) nous observons un pic d'oxydation o_9 (0,3 V) et un seul pic de réduction r_1 (Figure 14). Ces deux pics sont attribués à l'oxydation et réduction de la surface de l'électrocatalyseur [30]. Nous pouvons constater que sur électrode d'argent il n'y a pas de phénomène d'adsorption dissociative et de valorisation

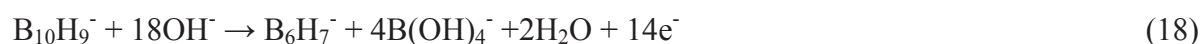
d'éventuel de H₂ et/ou atome d'hydrogène adsorbé. Le voltammogramme obtenu pour Na₂B₁₀H₁₀ en présence de l'électrode d'argent est présenté à la Figure 15. Nous observons deux pics d'oxydation au balayage positif o₁₀ (0,18 V) et o₁₁ (0,48 V). Le pic o₁₀ est attribué à l'oxydation directe du combustible. Le pic o₁₁ est dû à l'oxydation directe du combustible et/ou à l'oxydation d'intermédiaires formés lors de l'oxydation o₁₁. Au balayage négatif, nous enregistrons deux pics de réduction r₃ (0,01 V) et r₄ (-0,15 V), attribué respectivement à la réduction de la surface de l'électrode et à la réduction de produit(s) intermédiaire(s) obtenu(s) lors du balayage positif. Comme dans le cas des deux électrodes précédentes, l'intensité ne s'accroît pas avec l'augmentation de la vitesse de rotation (Figure 15). Par spectrométrie de masse, nous avons constaté que l'anion B₇H₁₁O⁻ (*m/z* = 102,3 [34]) est le sous-produit majoritaire de l'oxydation de B₁₀H₁₀²⁻ sur électrode d'argent :



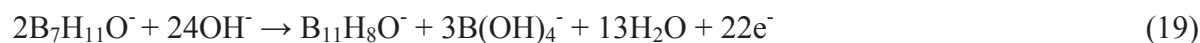
La présence de faible quantité de B₁₀H₉⁻ (*m/z* = 116,7 [33]) et de B₇H₉O⁻ (*m/z* = 101 [36]) nous informe sur la présence d'une faible adsorption dissociative :



L'oxydation de l'intermédiaire B₁₀H₉⁻ conduit à la formation de l'entité B₆H₇⁻ (*m/z* = 71 [37]) :



Toutes les oxydations se produisent aux potentiels indiqués par les pics o₁₁ et o₁₂. L'anion B₁₁H₈O⁻ (*m/z* = 142,6 [36]) serait produit par recombinaison du produit intermédiaire B₇H₁₁O⁻ :



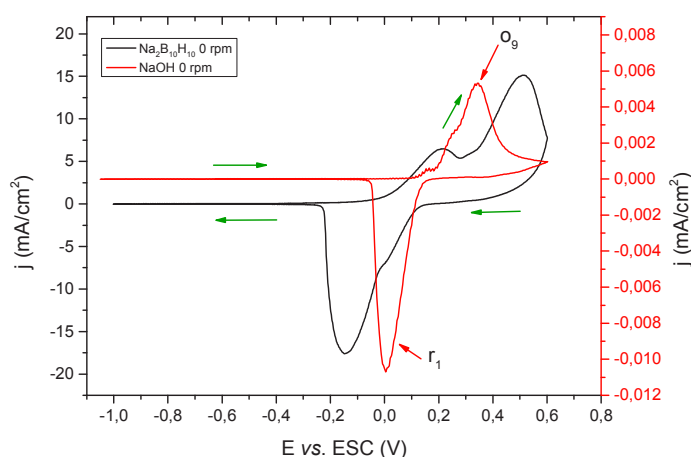


Figure 14. Oxydation de l'électrolyte pur (0,1 M NaOH) et de la solution aqueuse alcaline de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (0,001 M) sur une électrode en or (ECS pour électrode au calomel saturé) à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

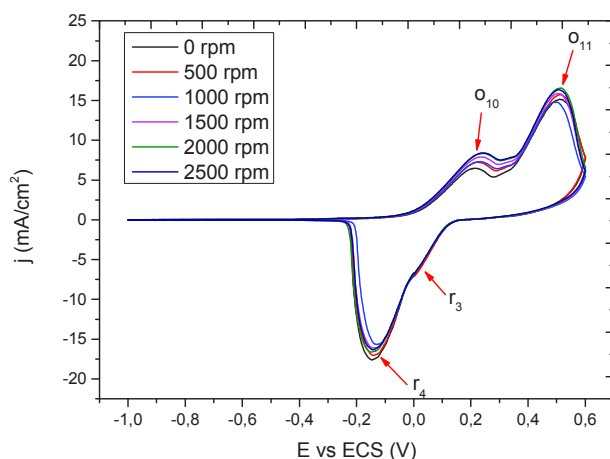


Figure 15. Oxydation de la solution aqueuse alcaline de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (0,001 M) sur une électrode en argent (ECS pour électrode au calomel saturé) à différentes vitesses de balayage de 100 mV à $T = 25^\circ\text{C}$.

Pour conclure cette partie consacrée à l'oxydation de l'anion $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, nous pouvons nous arrêter à nouveau sur quatre points. Tout d'abord, et avec les trois électrodes, l'intensité des pics d'oxydation ne croît que légèrement avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Cela est lié à la stabilité des liaisons B–B de $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ et à un faible coefficient de diffusion de l'anion. A cela peut s'ajouter un blocage possible de la surface électrocatalytique par des sous-produits d'oxydation trop fortement adsorbés. Ensuite, les mécanismes d'oxydation sont complexes, mais les réactions sont partielles dans le sens où les produits majoritaires sont des

clusters à plus de cinq atomes de bore. Toutefois, comme pour les anions BH_4^- [38] et B_3H_8^- [5], la formation de $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (ou BO_2^-) n'est pas évitée. Un autre point est que les intensités de courant produit sont faibles pour les trois électrodes, surtout si elles sont comparées aux valeurs obtenues pour les anions BH_4^- [3] et B_3H_8^- [5] (Tableau 3) :

Tableau 3. Comparaison des intensités de courant obtenu pour différents composés.

	Composé	Pt	Au	Ag
Intensité (mA/cm ²)	BH_4^-	20 à 0,15 vs. ECS	20 à 0,6 vs. ECS	20 à 0,85 vs. ECS
	B_3H_8^-	5 à -0,2 vs. ECS	25 à 0,3 vs. ECS	
	$\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$	1,1 à -0,5 vs. ECS	4,1 à 0,29 vs. ECS	17,7 à 0,48 vs. ECS

Etant donné la complexité de la synthèse des clusters de bore, cette performance moindre ne permet de plaider en faveur de celui-ci pour l'application comme combustible liquide. Enfin, si on compare les trois électrodes entre elles, l'intensité du courant est plus élevée avec l'argent (vs. platine et or) : respectivement, 17,7, 1,1 et 4,1 mA.cm⁻² à 0,48, -0,5 et 0,29 V vs. ECS. Toutefois, le potentiel d'oxydation est élevé pour envisager une application de pile à combustible. Cela ouvre toutefois la voie à de nouvelles études visant à développer des nanocatalyseurs multimétalliques à base d'argent.

IV. Résultats et discussions pour $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$

IV.1. Etude préliminaire avec $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$

Notre premier objectif avec $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ était de l'étudier pour l'oxydation sur électrode massive comme cela avait été fait avec $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Il fut donc synthétisé à partir de NaBH_4 selon le protocole décrit dans la partie expérimentale de ce chapitre puis analysé. Le spectre RMN du noyau $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ est présenté à la Figure 16a. Il correspond à celui présent dans la littérature ouverte [39] mais nous constatons un décalage du déplacement chimique. Ce décalage est lié au solvant deutéré utilisé (diglyme dans la référence [39] et D_2O dans notre cas). La résonance du $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ se compose de trois doublets qui se chevauchent à -12,5 (J = 146 Hz), -14,1 (J = 156 Hz) et -14,9 ppm (J = 138 Hz), dans un rapport de 1:5:5. Ces signaux correspondent aux atomes de bore 1, 2-6 et 7-11 respectivement (Figure 16b) [40].

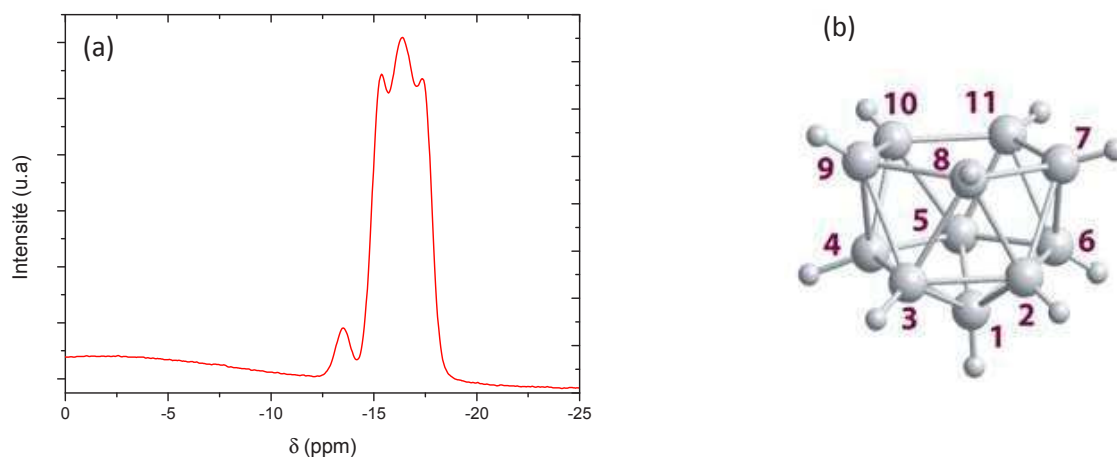


Figure 16. (a) Spectre RMN en solution du noyau $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ et (b) Structure moléculaire de l'ion $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ [40].

Le spectre RMN du noyau ^1H (Figure 17) confirme la pureté de notre échantillon. Le solvant deutéré utilisé (CD_3CN) est identifié grâce au signal centré à 1,96 ppm et au pic à 2,25 ppm lié à des traces de H_2O présente dans le solvant deutéré. Ce pic est toutefois très intense, ce qui nous laisse à supposer qu'il y aurait de l'eau adsorbé par $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$. La résonance du noyau ^1H dans le $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ est visible par le signal complexe et large entre 0 et 3 ppm. Ce signal est en fait le chevauchement de trois quadruplés des trois environnements bore (Figure 16a) [39]. Étant apolaires, les ponts hydrogène B–H–B sont identifiés au travers du déplacement chimique le plus négatif à -3,67 ppm [39,41].

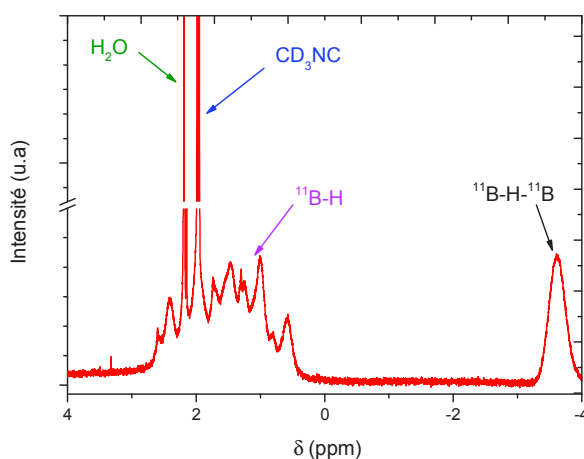


Figure 17. Spectre RMN en solution du noyau ^1H de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$. Le solvant utilisé est le CD_3CN .

Le spectre IR (Figure 18) nous a permis de confirmer la présence d'eau dans le cluster $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$. Les molécules d'eau sont représentées par les bandes d'absorption à 1619, 3500 et 3600 cm^{-1} . Les vibrations d'étirements B–H symétriques et asymétriques sont identifiées dans l'intervalle 2300-2500 cm^{-1} [42]. La bande à 1044 cm^{-1} est attribuée à la vibration des liaisons B–B squelette du bore [42]. Les bandes à 720 et 820 cm^{-1} , par analogie aux anions B_3H_8^- [19] sont attribuées à la vibration de rotation des liaisons B–H.

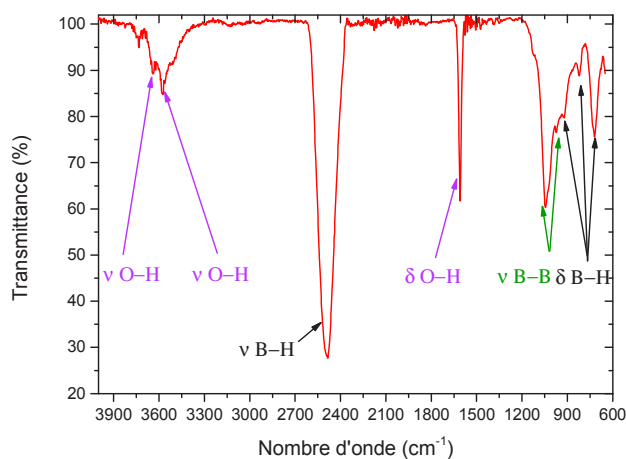


Figure 18. Spectre IR du solide $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$.

Les études de stabilité de ce composé en milieu basique (solution de NaOH à 0,1 M) se sont avérées mauvaises. $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ n'est pas stable. Il s'oxyde laissant place au composé $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (Figure 19). Une conversion complète nécessite 21 jours, ce qui est rapide pour un composé destiné à être stocké sur des périodes plus ou moins longues. En conséquence, nous avons étudié plus en détails le composé $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$, qui lui est bien sûr stable en milieu basique. A noter qu'à pH acide (0,1 M de H_2SO_4), nous avons constaté que le composé est instable et se décompose violemment.

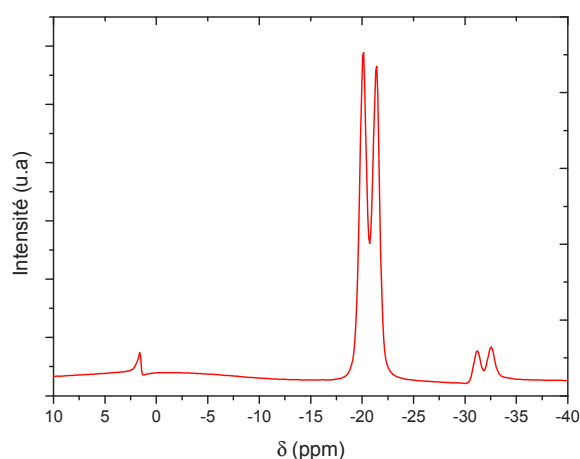


Figure 19. Spectre RMN en solution du noyau ^{11}B de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ après 21 jours dans une solution basique (0,1 M NaOH). Le solvant utilisé est le CD_3CN

IV.2. Caractérisations de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$

Le spectre RMN du noyau ^{11}B du composé $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ est présenté à la Figure 20a. Il a été comparé à un spectre théorique, obtenu par modélisation [43]. On peut voir deux doublets (centrés à -33 et -20 ppm) et un singulet (2,5 ppm), l'intensité étant de 1 pour le signal le plus intense et de 0,25 pour les deux autres. Le singulet, au déplacement chimique positif, est dû à la liaison B–O [44]. Le doublet centré à -33 ppm est attribué aux atomes de bore (liés à un H) de la couronne supérieure de la molécule (7-11) (Figure 20b) [45]. Le second doublet centré à -20 ppm représente l'atome du sommet et les cinq atomes de bore de la couronne inférieure (1-6), tous ces atomes formant des liaisons B–H.

Le spectre RMN de corrélation entre les atomes de bore et les atomes d'hydrogène nous a permis de confirmer les résultats obtenus par RMN du noyau ^{11}B . La présence d'un large massif entre 0-1,6 ppm (axe y) est significative de liaisons B–H (Figure 21). Le couplage entre ^{11}B et ^1H est illustré par des taches bleues. Ces résultats nous permettent de confirmer la présence de liaisons B–H et B–O–H qui sont caractéristiques du cluster $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$. Nous observons des traces d'un environnement de type BH_3 entre -1 et 0 ppm [46].

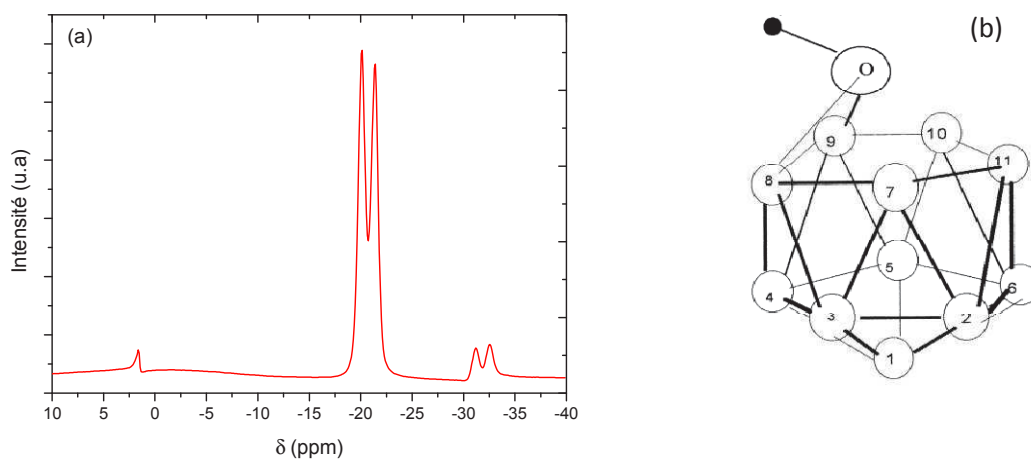


Figure 20. (a) Spectre RMN en solution du noyau ^{11}B du $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$. (b) Structure du $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ [45].

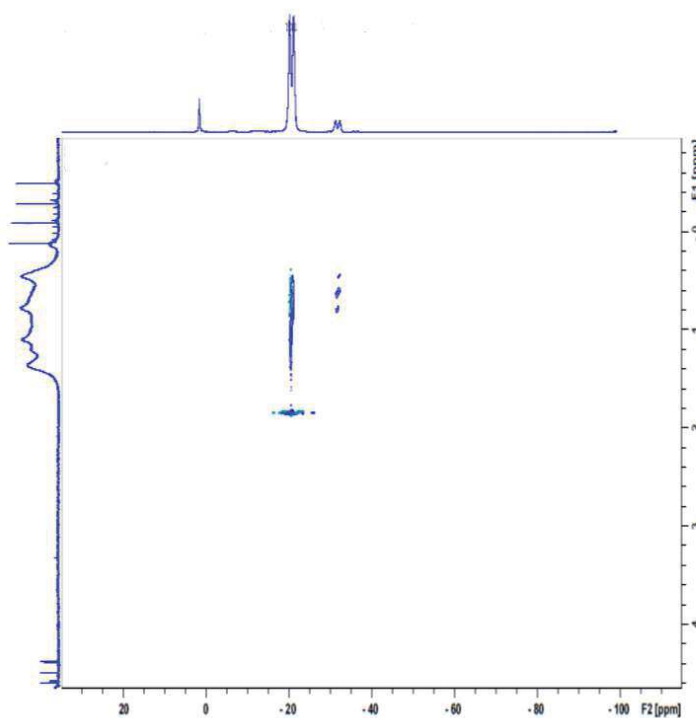


Figure 21. Spectre RMN de corrélation en solution entre le noyau ^{11}B et le noyau ^1H .

Afin de compléter les résultats obtenus par RMN, nous avons eu recours à la spectroscopie de masse (Figure 22). Nous avons obtenu un signal correspondant à la masse molaire de l'entité $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$, à savoir $146,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La distance entre les pics est d'une unité, ce qui nous laisse déduire que la charge du composé est de -1. La formule $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$ est donc

plausible. Nous constatons néanmoins la présence d'une masse de $127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, attribuable à $\text{B}_{11}\text{H}_8^-$ [36]. Ce composé est produit lors des analyses de spectroscopie de masse.

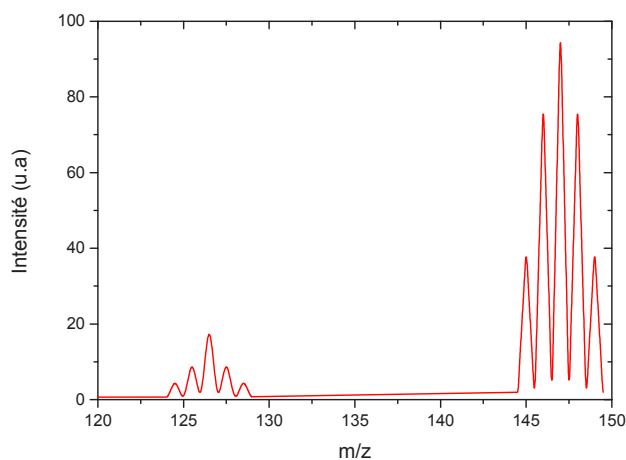


Figure 22. Spectrogramme obtenu par spectroscopie de masse pour une solution de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$.

Le spectre IR de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ est montré à la Figure 23. Comme le montre ce spectre, les signaux sont assez typiques d'un cluster de bore et les signaux peuvent être attribués comme pour le précédent matériau. A la différence de $\text{NaB}_{10}\text{H}_{10}$, il y a les bandes additionnelles attribuées à la liaison B–O ($900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$) [47].

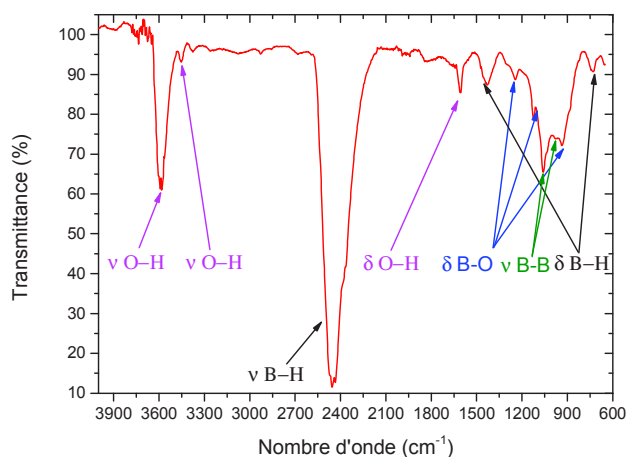


Figure 23. Spectre infra-rouge de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$.

IV.3. Tests d'oxydation de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$

L'oxydation du $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (Figure 24 et 25) sur électrode de platine montre deux pics au balayage positif (-0,75 et -0,6 V vs. ECS) et un au balayage négatif (-0,6 en V vs. ECS). Les oxydations observées sont irréversibles et les courants générés sont assez faibles ($1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ces observations nous laisse supposer que l'oxydation de l'anion $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$ se fait par étape et/ou par oxydation d'intermédiaires formés *in-situ*. Le pic o_1 est expliqué par l'adsorption dissociative des anions $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$ et la valorisation par oxydation des hydrogènes adsorbés. Le pic o_2 est attribué à l'adsorption dissociative des anions du combustible et/ou à un ou plusieurs intermédiaires adsorbés sur la surface du catalyseur et la valorisation des hydrogènes adsorbés. Le pic o_3 pourrait être dû à l'oxydation de $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$ et à celle d'intermédiaires ou produits d'oxydation précédente. Comme dans la section précédente consacrée à l'anion $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, l'électrolyte a été échantillonné pour analyses par spectrométrie de masse. Les composés suivants ont été détectés : à savoir $\text{B}_{10}\text{H}_9^-$ ($m/z = 116,8$) [33], $\text{B}_7\text{H}_{11}\text{O}^-$ ($m/z = 102,8$) [34], $\text{B}_7\text{H}_9\text{O}^-$ ($m/z = 100,3$) [35], $\text{B}_{11}\text{H}_8\text{O}^-$ ($m/z = 143$) [36] Avec $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$ aussi, l'oxydation est partielle et suit un processus assez complexe.

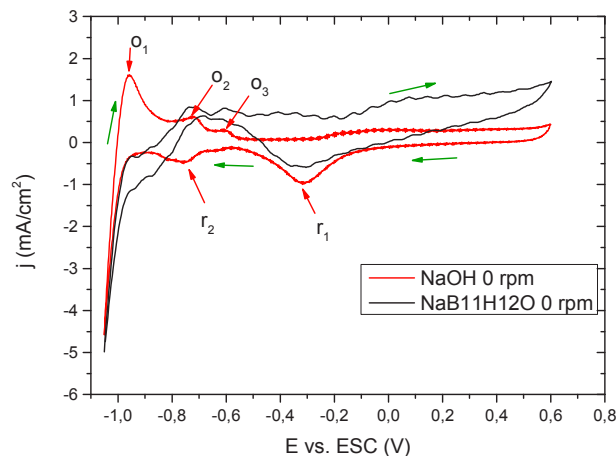


Figure 24. Oxydation de l'électrolyte pur (0,1M NaOH) et de la solution aqueuse alcaline de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (0,001 M) sur une électrode en platine (ECS pour électrode au calomel saturé) à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

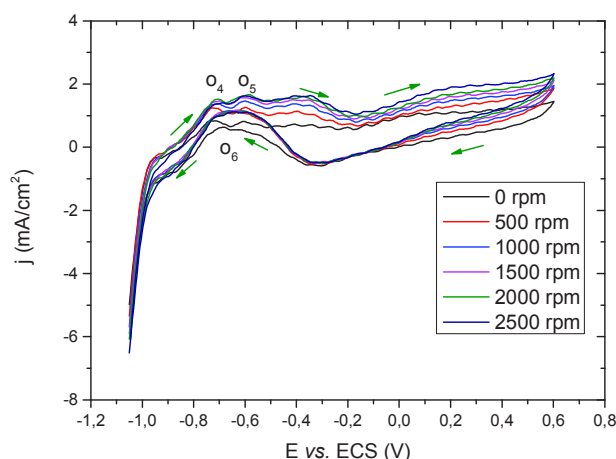


Figure 25. Oxydation de la solution aqueuse alcaline de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (0,001 M) sur une électrode en platine (ECS pour électrode au calomel saturé) à différentes vitesses de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

L'oxydation du $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (Figure 26 et 27) sur électrode d'or montre un pic d'oxydation au balayage positif (o_7 , 2,9 V vs. ECS) et un au balayage négatif (o_8 , -0,1 V vs. ECS). Il n'y a pas de réduction, les oxydations sont donc irréversibles. Les intensités sont basses ($7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) mais supérieures à celle obtenues avec l'électrode de platine. Toutefois, les oxydations se font à des potentiels positifs, trop élevées pour une application possible en pile à combustible. Les pics pourraient être tous deux attribués à l'oxydation directe de l'anion $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$ et/ou à celle d'intermédiaires réactionnels. Par spectrométrie de masse, nous avons identifié les sous-produits d'oxydation suivants : à savoir $\text{B}_7\text{H}_{10}^-$ ($m/z = 85,8$) [34], $\text{B}_7\text{H}_7\text{O}^-$ ($m/z = 98$) [37], $\text{B}_9\text{H}_{16}^-$ ($m/z = 113$) [37], $\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{O}(\text{OH})^-$ ($m/z = 162,6$) [45].

L'oxydation sur électrode d'or semble se faire selon un processus complexe, mais le nombre inférieur de sous-produits en comparaison à ce qui a été observé avec l'électrode de platine suggère un processus moins complexe qu'avec ce dernier.

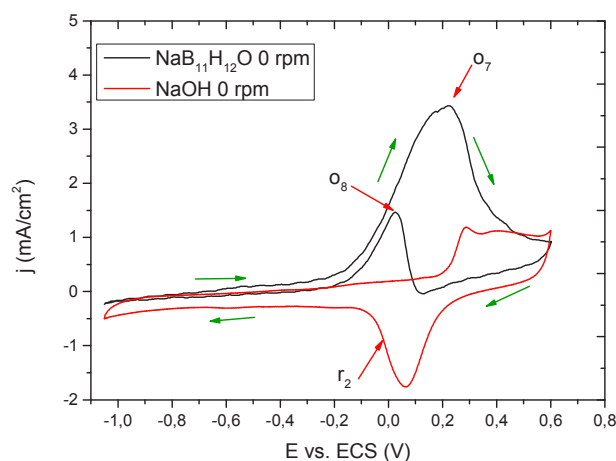


Figure 26. Oxydation de l'électrolyte pur (0,1 M NaOH) et de la solution aqueuse alcaline de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (0,001 M) sur une électrode en or (ECS pour électrode au calomel saturé) à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

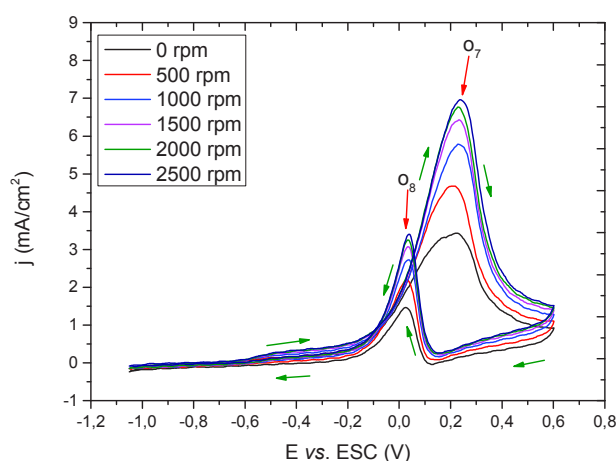


Figure 27. Oxydation de la solution aqueuse alcaline de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (0,001 M) sur une électrode en or (ECS pour électrode au calomel saturé) à différentes vitesses de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

L'oxydation de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (Figures 28 et 29) sur électrode d'argent montre deux pics d'oxydation au balayage positive (o_{10} , $0,12 \text{ V vs. ECS}$; o_{11} , $0,49 \text{ V vs. ECS}$). Le premier est attribué à l'oxydation directe du combustible. Le second est peut-être dû à l'oxydation directe du combustible et/ou à l'oxydation d'intermédiaires formés à l'oxydation o_6 . Il s'explique par la réduction d'un ou plusieurs des produits d'oxydation. La spectrométrie de masse nous a permis d'identifier les sous-produits d'oxydation : à savoir $\text{B}_7\text{H}_{10}^-$ ($m/z = 85,8$) [34], $\text{B}_7\text{H}_7\text{O}^-$ ($m/z = 98,2$) [37], $\text{B}_9\text{H}_{16}^-$ ($m/z = 113$) [37], $\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{O}(\text{OH})^-$ ($m/z = 163,2$) [45]. Ce résultat est

assez proche de celui obtenu avec l'électrode d'or. Le courant atteint est toute fois supérieure ($22 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) que pour les autres électrodes. En outre, le voltamogramme montre un pic de réduction (r_4 , $-0,1 \text{ V vs. ECS}$), montrant une réversibilité dans le processus. A ce stade il nous a été difficile d'identifier le ou les espèces se réduisant à $-0,1 \text{ V vs. ECS}$. Malgré un potentiel positif pour l'oxydation de $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$, des études complémentaires seraient à envisager avec l'objectif de travailler avec des électrodes multimétalliques et nanostructurées à base d'argent. L'anion $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$ aurait alors un intérêt applicatif dans le cas d'une oxydation partielle ($\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{O}(\text{OH})^-$) à potentiel proche de 0 ou même négatif et une réversibilité du processus.

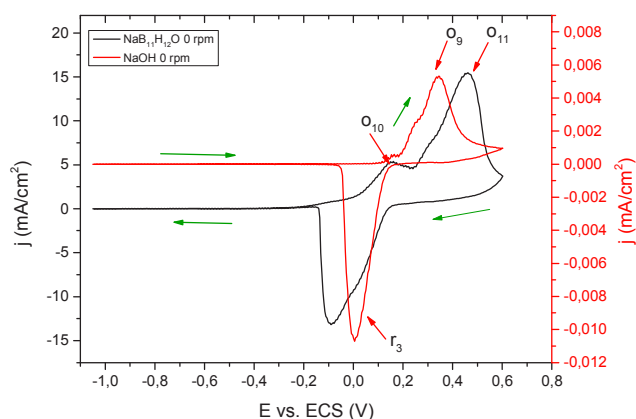


Figure 28. Oxydation de l'électrolyte pur (0,1M NaOH) et de la solution aqueuse alcaline de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (0,001 M) sur une électrode en argent (ECS pour électrode au calomel saturé) à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

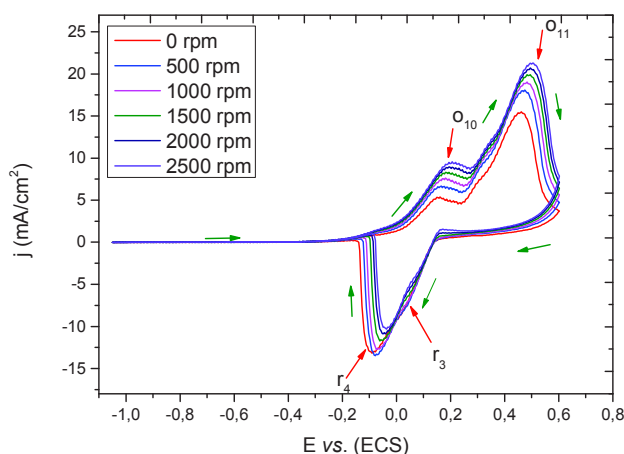


Figure 29. Oxydation de la solution aqueuse alcaline de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (0,001 M) sur une électrode en argent (ECS pour électrode au calomel saturé) à différentes vitesses de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux clusters de bore pour des applications comme combustible liquide anodique de pile à combustible liquide. Sur la base des stratégies d'étude déjà adaptées pour les composés NaBH_4 [1] et NaB_3H_8 [5], nous avons entrepris un travail systématique de synthèse, caractérisations et oxydation sur électrodes massives.

Nous avons ainsi, et dans un premier temps, préparé les matériaux $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ et $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$. Les synthèses ont été optimisées et la nature des composés validée par des techniques de spectroscopie, spectrométrie de masse et diffraction de rayons X sur poudre. Nous avons ensuite validée la stabilité en milieu basique, ce qui est cruciale pour l'application visée.

L'oxydation des deux combustibles (c'est-à-dire de solutions aqueuses alcalines des deux clusters ci-dessus cités) a été étudiée sur électrodes de platine, or ou argent. Les résultats sont assez semblables pour les deux matériaux indépendamment de la nature de l'électrode. Dans tous les cas, il n'y a pas d'hydrolyse hétérogène et tous les pics d'oxydation observés sont dus à l'oxydation des anions $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ et $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$ ou à celles d'intermédiaires formés *in-situ*. Avec les électrodes de platine et d'or, les oxydations se font de manière irréversible (absence de pic de réduction) et les courants générés sont assez faibles. Les meilleures performances ont été enregistrées avec l'électrode d'argent. Malgré un potentiel d'oxydation positif, les voltammogrammes montrent que l'oxydation est réversible et que les courants générés sont bien plus importants qu'avec les autres électrodes. Ces résultats nous permettent donc de conclure que dans les études futures l'argent devrait être privilégié de façon à développer des nanostructures bimétalliques. Cela pourrait permettre une oxydation à plus bas potentiel.

Pour toutes nos électrodes et chacun des clusters, l'électrolyte a été échantillonné de façon à identifier les produits d'oxydation. De nombreuses espèces ont été trouvées, suggérant un processus d'oxydation assez complexe du fait de l'oxydation directe des anions $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ et $\text{B}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^-$ mais aussi celle des différents intermédiaires et produits formés *in-situ*. Ces premières analyses permettent d'affirmer toutefois que le processus est plus complexe sur électrode de platine que sur électrode d'or ou d'argent. Il est important d'avoir un processus simple, sélectif, et cette observation conforte l'idée d'accentuer un travail sur l'électrode d'argent.

Références

1. B. H. Liu, S. Suda. *J. Power Sources*, 2007, **164**, 100-104.
2. X. Yang, Y. Liu, S. Li, X. Wei, L. Wang, Y. Chen. *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 567-561.
3. P. Y. Olu, N. Job, M. Chatenet. *J. Power Sources*, 2016, **327**, 235-257.
4. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the elements. Second edition, *Elsevier Butterworth-Heinemann*, 2012.
5. S. Pylypko, A. Zadick, M. Chatenet, P. Miele, M. Cretin, U. B. Demirci. *J. Power Sources*, 2015, **286**, 10-17.
6. K. Hofmann, B. Albert. *Z. Kristallogr.*, 2005, **220**, 142-146.
7. G. B. Dunks, K. Barker, E. Hedaya, C. Hefner, K. Palmer-Ordonez, P. Remec. *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 1692-1697.
8. A. Boultif, D. Louer. *J. Appl. Cryst.*, 1991, **24**, 987.
9. V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus. *Z. Kristallogr.*, 2014, **229**, 345.
10. V. Favre-Nicolin, R. Černý. *J. Appl. Crystallogr.*, 2002, **35**, 734.
11. M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet. *Electrochim. Acta.*, 2006, **51**, 5459-5467.
12. <https://is.muni.cz/el/1431/podzim2006/C1441/publikace/ch05s02.html>. Visité le 29/06/2017.
13. W. L. Smith. *J. Chem. Educ.*, 1977, **54**, 469-473.
14. T. Ruman, A. Kusnierz, A. Jurkiewicz. *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, **10**, 1074-1078.
15. <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/contactus.htm>. visité le 15/06/2017.
16. H. J. Hrostowski, G. C. Pimentel. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 998-1003.
17. E. L. Muetterties, J. H. Balthis, Y. T. Chia, w. H. Knoth, H. C. Miller. *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 444-451.
18. L. J. Bellamy, W. Gerrard, M. F. Lappert. *J. Chem. Soc.*, 1958, **481**, 2412-2415.
19. A. Yu. Bykov, G. A. Razgonyaeva, N. N. Maltseva, K. Yu. Zhizhin, N. T. *Russ. J. Inorg.*

Chem., 2012, **57**, 471-473.

20. W. Preetz, H. G. Srebný. *Z. Naturforsch. B*, 1984, **39**, 6-13.

21. K. Yoshida, T. Sato, A. Unemoto, Motoaki Matsuo, T. Ikeshoji, T. J. Udovic, S. i. Orimo, *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **110**, 1-5.

22. B.G. Pound, R. P. Singh, D. D. MacDonald. *J. Power Sources*, 1985, **18**, 1-31.

23. A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacomazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio. *J. Appl. Cryst.*, 2013, **46**, 1231-1235.

24. J. Solla-Gullon, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **555**, 273-284.

25. S. Brimaud, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Leger, F. Gerard, S. Pronier, M. Leoni. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **602**, 226-236.

26. P. Y. Olu, C. Barros, N. Job, M. Chatenet. *Electrocatal.*, 2014, **5**, 288-300.

27. R. Abdelhedi, M. L. Bouguerra. *Electrochim. Acta*, 1990, **35**, 273-279.

28. B. Molina Concha, M. Chatenet, F. Maillard, E. A. Ticianelli, F. H. B. Lima, R. B. de Lima. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 11507-11516.

29. Z. Huang, X. Chen, T. Yisgedu, J. C. Zhao, S. Shore. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2011, **36**, 7038-7042.

30. S. Pylypko, A. Zadick, M. Chatenet, P. Miele, M. Cretin, U. B. Demirci. *J. Power Sources*, 2015, **286**, 10-17.

31. M. Chatenet, M. Molina Concha, N. El Kissi, G. Parrour, J.P. Diard, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 4426-4435.

32. P. Y. Olu, A. Bonnefont, M. Rouhet, S. Bozdech, N. Job, M. Chatenet, E. Savinova, *Electrochim. Acta*, 2015, **179**, 637-646.

33. N. P. E. Barry, P. J. Sadler. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3264-3279.

34. E. Mc Laughl, D. R. W. Rozett. *Inorg. Chem.*, 1972, **10**, 2567-2568.

35. T. Jelínek, B. Štíbr, J. D. Kennedy, D. Hnyk, M. Bühl, M. Hofmann. *Dalton Trans.*, 2003, **1**, 1326-1331.
36. E. Masheija, R. Kiremire. *Int. J. Chem.*, 2015, **7**, 186-197.
37. W. N. Lipscomb. *Boron Hydrides*. 1963.
38. B. Molina-Concha, M. Chatenet. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 6119-6129.
39. N. S. Hosmane, J. R. Wermer, Z. Hong, Z. Thomas, D. Getman, S. G. Shore. *Inorg. Chem.* 1987, **26**, 3639-3642.
40. [http://slideplayer.com/slide/8625327/26/images/14/11B+NMR+for+nido+\[B11H14\]-](http://slideplayer.com/slide/8625327/26/images/14/11B+NMR+for+nido+[B11H14]-),
Visité le 28/06/2017.
41. T. D. Getman, J. A. Krause, S. C. Shore. *Inorg. Chem.* 1988, **27**, 2399-2400.
42. V. D. Aftandilian, H. C. Miller, G. W. Parshall, E. L. Muetteties. *Inorg. Chem.* 1962, **1**, 734-737.
43. X. Yang, H. Jiao, P. von RagueSchleyer. *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4897-4899.
44. M. Shibayama, M. Sato, Y. Kimura, H. Fujiwara, S. Nomura. *Polymer*, 1988, **29**, 336-340.
45. A. Es-sofi, C. Serrar, A. Boutalib, A. Ouassas. *J. Mol. Struc-Theochem.*, 1999, **492**, 197-202.
46. R. Moury, G. Moussa, U. B. Demirci, J. Hannauer, S. Bernard, E. Petit, A. van der Lee, P. Miele. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 1768-1777.
47. R. R. Servot, H. M. Clark. *J. Chem. Phys.* 1957. **26**. 1175-1178.

Conclusion générale et perspectives

I. Conclusions

Face à la demande énergétique mondiale croissante, à l'épuisement des ressources fossiles et au réchauffement climatique, le monde de la recherche explore de nouvelles sources d'énergie durables et respectueuses de l'environnement. Dans ce contexte, l'hydrogène constitue un vecteur d'énergie très prometteur. L'application la plus appropriée est la pile à combustible qui l'utilise en tant que combustible anodique sous forme gazeuse. Il existe toutefois des variantes en termes de combustibles anodiques ; ce sont les combustibles liquides (solutions aqueuses alcalines) à base de bore. On peut citer parmi eux NaBH_4 , NH_3BH_3 et NaB_3H_8 . Mon travail s'est inscrit dans ce contexte de recherche puisque j'ai développé (i) des matériaux à base de bore comme sources de H_2 et (ii) d'autres comme combustibles anodiques liquides potentiels.

Dans le chapitre bibliographique, l'état de l'art relatif au stockage chimique de l'hydrogène a d'abord été présenté. Une attention particulière a été apportée aux matériaux à base de bore. Il a été montré que l'ammoniaborane et l'hydrazine borane sont des composés intéressants de par leur importante capacité gravimétrique en hydrogène, avec 19,5 et 15,3% en masse respectivement. Cependant, la déshydrogénation de ces boranes produit des gaz toxiques et indésirables (NH_3 , N_2H_4) dans le sens où ils polluent l'hydrogène généré, ce qui constitue un problème majeur pour un fonctionnement optimal de pile H_2/O_2 . Ils ont alors été exploités de façon à synthétiser de nouveaux composés, plus précisément des dérivés par substitution cationique d'un hydrogène protique de NH_3BH_3 ou $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ par un cation alcalin ou alcalino-terreux. Les amidoboranes MNH_2BH_3 et hydrazinidoboranes $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ainsi formés présentent des propriétés de déshydrogénation supérieures, avec un hydrogène plus pur et des températures de début de réaction de déshydrogénation inférieures à 100°C . Ce chapitre bibliographique a également abordé l'état de l'art relatif aux combustibles liquides à base de bore (NaBH_4 , NH_3BH_3 et NaB_3H_8). Le problème majeur avec ces composés est la formation de borates comme sous-produits d'oxydation. Or le recyclage pour régénérer les hydrures de bore de départ a un coût énergétique élevé. Il est donc important, pour les deux applications ci-dessus citées, d'explorer de nouveaux matériaux, générant de l'hydrogène pur

(i) à basse température dans le premier cas et (ii) évitant la formation de borates dans le second cas.

Le chapitre I a été consacré à un nouveau dérivé de l'hydrazine borane, $N_2H_4BH_3$, obtenu par réaction (mécanosynthèse) de ce dernier avec l'amidure de lithium $LiNH_2$. Le choix de l'amidure a été motivé par la masse molaire du lithium (plus léger que le sodium) et la capacité de NH_2 à capter un hydrogène protique du borane avec lequel il est susceptible de réagir. La formation du nouveau dérivé a été confirmée par différentes analyses moléculaires (RMN, IR) et structurales (diffraction des rayons X sur poudre). La formule suivante a alors été proposée : $LiN_2H_3NH_3 \cdot xNH_3$. La résolution de la structure cristallographique a suggéré une structure proche de celui de l'homologue non ammoniacé $\alpha-LiN_2H_3BH_3$. Il y a toutefois une différence de volume de la maille de 14 \AA^3 : $\sim 343 \text{ \AA}^3$ contre $\sim 328 \text{ \AA}^3$ respectivement. Cette variation de volume de maille a été attribuée à l'insertion d'un atome d'azote dans la maille cristalline. De là, il a été suggéré une maille impliquant la présence de quatre motifs de $LiN_2H_3BH_3$ et d'un seul de NH_3 . La formule chimique suivante a alors été proposée : $LiN_2H_3BH_3 \cdot 0,25NH_3$. Son comportement thermique a ensuite été étudié par analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage. Il décompose de manière assez similaire aux autres dérivés de l'hydrazine borane ($LiN_2H_4BH_3$, $LiN_2H_4BH_3$, $NaN_2H_4BH_3$, $KN_2H_4BH_3$), mais l'analyse des gaz par spectroscopie de masse de décomposition montre la libération de l'ammoniac en grande quantité. Cette particularité est néfaste au développement du matériau puisque l'hydrogène se doit d'être pur pour une application pile à combustible. Des études ultérieures sur la déshydrogénation en présence d'un catalyseur pourrait améliorer les propriétés de déshydrogénation de $LiN_2H_3BH_3 \cdot 0,25NH_3$. Toutefois la question principale qui se pose est de savoir si la libération de l'ammoniac complexant (les $0,25 NH_3$) peut être évitée. A ce stade, on peut conclure que ce nouveau matériau présentera de perspectives en tant que vecteur d'ammoniac que vecteur d'hydrogène, surtout quand il est comparé à $LiN_2H_4BH_3$ et $NaN_2H_4BH_3$. De plus, les résultats de $\mu CG-SM$ montrent que la libération de NH_3 s'effectue à basses températures ($< 100^\circ C$). Les catalyseurs de types $ATiO_3$ ($A = Sr, Ba$) sont très efficaces à cette gamme de température [1], cela amplifie le potentiel de ce matériau.

Dans le chapitre II, un autre et nouveau dérivé de l'hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ a été étudié. Le borane a été mis en réaction avec un hydruure d'alcalino-terreux, à savoir l'hydruure de calcium CaH_2 . Après plusieurs échecs d'élaboration par mécanosynthèse, nous avons pu

obtenir le composé recherché, l'hydrazinidoborane de calcium $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$, par traitement thermique à environ 70°C d'un mélange $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3\text{-CaH}_2$ préalablement broyé. Ce traitement thermique a été révélé par des mesures en calorimétrie et est indispensable à la formation de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$. La structure moléculaire de ce composé a été confirmée par les techniques spectroscopiques usuelles. Par exemple, la formation d'interactions $\text{Ca}\cdots\text{N}$ entre Ca^{2+} et deux entités $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$ a été confirmée par la spectroscopie RMN du noyau ^{43}Ca ainsi que par spectroscopie IR *via* des bandes de vibration des liaisons B–N et N–N modifiées par rapport au borane de départ. La résolution de la structure cristallographique s'est avérée être en adéquation avec les résultats obtenus par analyse moléculaire, confirmant la coordinance du calcium avec deux entités $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$ et formant quatre motifs par maille cristallographique. Les analyses thermogravimétriques confirment les meilleures propriétés de déshydrogénation de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ par rapport à $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$. Toutefois, le protocole de synthèse de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ que nous avons développé ne permet pas de générer un produit pur. La présence de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ non réagi impacte négativement la pureté de l'hydrogène produit. Notre composé $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ ne peut se concevoir pour le stockage de l'hydrogène sans une synthèse menant à 100% de produit pur. Encore, La déshydrogénation de $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ conduit à la formation de plusieurs sous produits solides (Figure 1). Dans le cas de l'ammonia borane le rendement de la réhydrogénation est de l'ordre de 95% à partir du polyborazylène présent [2]. Le sous produit majoritaire de la déshydrogénation du $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3)_2$ et le $[(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{BH}_2]^+[\text{BH}_4]^-$, cela limitera le rendement de leur réhydrogénation.

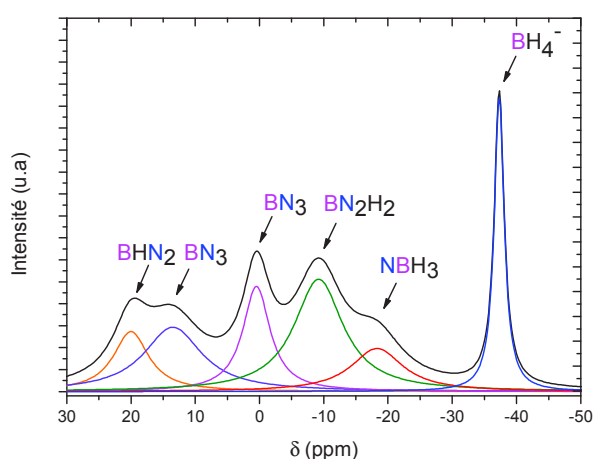


Figure 7. Spectres RMN du noyau ^{11}B $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_2\text{BH}_3)_2$ après traitement thermique à 200°C

Dans le chapitre III, nous avons axé nos travaux sur une autre application, les combustibles liquides à base de bore pour les piles à combustible direct. Plus précisément, nous avons étudié de nouveaux matériaux, les clusters de bore, susceptibles d'être viable pour cette technologie. Les clusters de bore sont notamment réputés pour leur stabilité thermique et leur stabilité en milieu aqueux. Cette étude a démarré avec le closo-décaborane de formule $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Une fois synthétisé, ce cluster a été analysé et sa structure a été validée par analyses moléculaires (RMN et IR) et structurales (diffraction de rayons X).

La stabilité thermique de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ a été vérifiée par analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage. Celui-ci est en effet stable sur l'intervalle de température 0-300°C, mais une déshydratation a été remarquée à 150°C. Nos conditions de synthèse nous permirent donc d'obtenir une forme hydratée du cluster, de formule $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Un suivi dans le temps par spectroscopie RMN a également montré une bonne stabilité du cluster en milieu basique ainsi qu'en milieu acide (absence complète d'hydrolyse hétérogène). C'est alors que l'oxydation de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ en milieu aqueux alcalin a été étudiée sur des électrodes de platine, d'or et d'argent. Pour les trois électrodes, l'oxydation est globalement irréversible, complexe et partielle, avec une dégradation de l'anion $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ en clusters de bore de plus petite taille (principalement à base de 7 ou 11 atomes de bore) ; de plus, les courants d'intensité sont assez faibles. Le courant le plus haut a été observé avec l'électrode d'argent mais le potentiel d'oxydation est positif (tout comme avec l'électrode d'or), ce qui est assez proche du potentiel cathodique d'une pile. Cela est un point bloquant pour une application pile à combustible. Le meilleur électrocatalyseur semblerait être le platine qui montre des phénomènes d'oxydation à plus bas potentiel. Le cluster de bore $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a un potentiel pour l'application visée mais ce potentiel ne pourra se valoriser qu'au travers de développement d'électrocatalyseurs multimétalliques et nanométriques.

Toujours dans ce chapitre III, un autre cluster a été considéré. Initialement, le tétradécahydro-undécaborate de sodium $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ avait été choisi. Synthétisé avec succès, sa stabilité en milieu alcalin fut étudiée. Mais nous observâmes une évolution par réaction avec les anions hydroxydes vers la formation de 1-oxa-nido-dodécaborate de sodium $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$. C'est donc sur ce dernier que notre attention se fixa. Comme pour le premier cluster, la structure de $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ a d'abord été validée par spectroscopie et diffraction des rayons X. Sa stabilité en milieu aqueux a été vérifiée afin d'initier les études par voltammétrie cyclique. Les mêmes électrodes que pour le composé précédent furent utilisées. Pour ce cluster aussi,

l'absence d'hydrolyse hétérogène a été constatée. Tous les pics d'oxydation ont été attribués à l'oxydation directe du combustible ou à celui d'intermédiaires formés *in-situ*. L'oxydation sur les électrodes en platine et en or génère de faibles courants et s'est montré irréversible. A la différence nous avons observé une réversibilité avec l'électrode d'argent. En fait les observations faites avec $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ sont en tous points similaires à celles faites avec $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Le cluster $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ a donc un potentiel pour l'application pile à combustible au même titre que $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ et les mêmes conclusions et perspectives d'appliquent pour ces deux composés.

L'utilisation des ces matériaux comme électrolyte solide dans des batteries lithium ou sodium ion semble plus judicieux [3-10]. Comparé au $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ les deux matériaux étudiés dans cette thèse présente une meilleure conductivité ionique à basse température [10]. La conductivité ionique de $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ et $\text{NaB}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ varié quasiment de la même façon, à 60°C ils ont une conductivité de $1,35 \cdot 10^{-5}$ et $1,22 \cdot 10^{-5}$ S/cm respectivement.

Pour conclure de manière plus générale, on peut dire que la chimie du bore a un potentiel énorme pour le développement de matériaux pour l'énergie. Bien que les boranes et polyboranes que nous avons synthétisés, caractérisés et testés comme vecteur d'hydrogène ou combustible anodique semblent moins performants que d'autres composés de la même famille, ils permettent d'ouvrir de nouvelles perspectives et d'élargir notre champ de connaissances. Une autre des perspectives envisagées est liée aux amine-boranes, c'est-à-dire aux composés qui s'articulent autour de la liaison dative B-N. Comme illustré dans la section suivante puisque dans le cadre de ma thèse j'ai aussi initié des travaux sur les amine-boranes.

II. Perspectives

L'objectif de cette partie du travail était la synthèse d'adduits amine-boranes complexes en partant d'une diamine commercial $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$, suivi d'une polymérisation de l'adduit $\text{H}_3\text{B}-\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2-\text{BH}_3$ via des cycles borazine $\text{B}(\text{H}_3)\text{N}_3$ (Figure 3) [11]. Par cette approche, il est possible de synthétiser des matériaux poreux ($1364-1828 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [12,13] pouvant ensuite être utilisés comme adsorbants pour stocker l'hydrogène moléculaire H_2 [12,13].

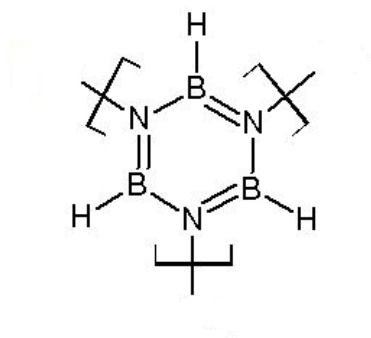


Figure 2. Représentation moléculaire du cycle borazine.

Dans ce contexte, j'ai utilisé le 4,4'-diaminodiphénylméthane (Figure 4) comme précurseur diaminé commercial (Sigma Aldrich, 98%).

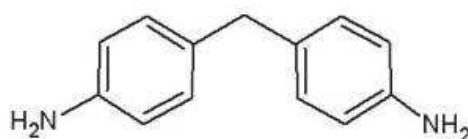


Figure 3. Représentation moléculaire du 4,4'-diaminodiphénylméthane.

Sa réaction avec un borane commercial (Sigma Aldrich) de type $L \cdot BH_3$ ($L = DMS, THF$) a été optimisée en termes de nature de borane, de solvant, de température et de temps de synthèse. Les conditions les plus adéquates ont été définies comme suit : $DMS \cdot BH_3$, $-93^\circ C$, 18h. La réaction du 4,4'-diaminodiphénylméthane avec $DMS \cdot BH_3$ est illustrée à la Figure 5 ; elle conduit à la formation du 4,4'-diaminodiphénylméthane–borane.

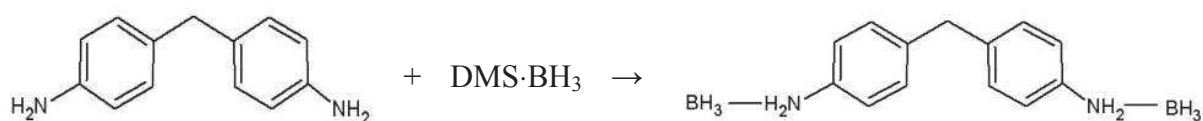


Figure 4. Equation bilan relative à la synthèse du 4,4'-diaminodiphénylméthane–borane

La signature spectrale de ce composé a été vérifiée par spectroscopie IR (Figure 6). On peut y voir les bandes de vibration ($2100-2500 \text{ cm}^{-1}$) des liaisons B–H des groupements BH_3 ainsi que les bandes de vibration (750 et 910 cm^{-1}) des liaisons B–N [14]. Le spectre RMN du noyau ^{11}B du composé à l'état solide (Figure 7) conforte la présence d'environnements NBH_3

(signal centré à -23 ppm) au travers d'un signal quadripolaire typique [14]. A noter la présence de signaux de plus faible intensité entre 0 et 20 ppm, qui sont sûrement dus à une oxydation partielle de notre échantillon lors du transfert de la boîte à gants au spectromètre, ces deux appareils étant dans deux bâtiments différents et distants de quelques centaines de mètres.

Le 4,4'-diaminodiphénylméthane-borane a ensuite été polymérisé selon les conditions suivantes : 120°C, 72h, 2 mL de diglyme, 0,30 mg. Le solide ainsi obtenu (diaminodiphénylméthane-borazine) a été filtré et séparé du solvant avant d'être séché 18h sous vide. La formation d'un réseau polymérique a été vérifiée par spectroscopie IR (Figure 6). Il y a des modifications majeures et typiques des bandes de vibration des liaisons N-H et B-H [15,16]. Il n'y a plus de liaisons N-H et beaucoup moins de liaisons B-H, ce qui est en accord avec la formation de cycles $B(H_3)N_3$ dans le polymère (Figure 3). On voit par ailleurs un élargissement de certaines bandes, ce qui est assez commun pour la polymérisation d'adduits amine-borane [12,13]. A la Figure 7 est présenté le spectre RMN du noyau ^{11}B du composé à l'état solide. On peut distinguer 4 signaux centrés à -22, 2, 15 et 31 ppm. Ils peuvent être attribués aux environnements BH_3N , BN_2H_2 , BN_3 et BHN_2 que l'on retrouve pour le poly(aminoborane) et le polyborazylène respectivement [17-20]. Ces résultats de spectroscopie sont en accord avec une polymérisation de 4,4'-diaminodiphénylméthane-borane en poly(diaminodiphénylméthane-borane).

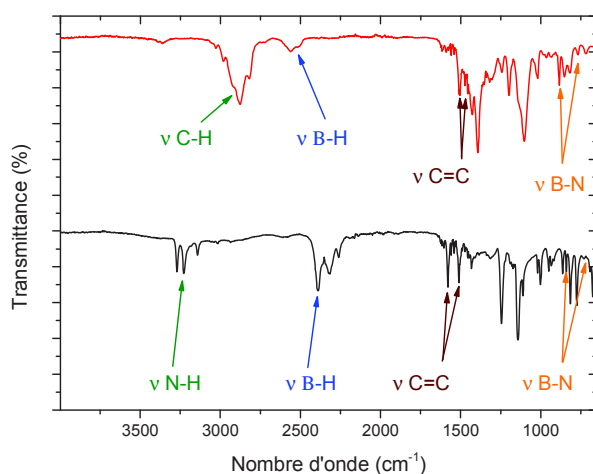


Figure 5. Spectres IR montrant la différence dans les bandes d'élongation des liaisons B-H et N-H entre le 4,4'-diaminodiphénylméthane-borane (courbe noire) et le poly(diaminodiphénylméthane-borane) (courbe rouge).

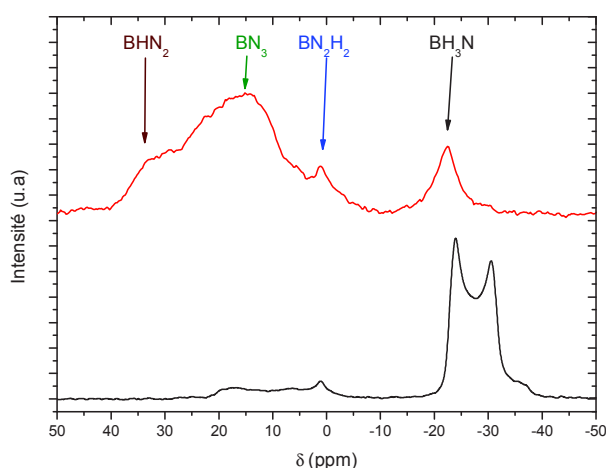


Figure 6. Spectres RMN du noyau ^{11}B du précurseur 4,4'-diaminodiphénylméthane-borane (courbe noire) et du poly(diaminodiphénylméthane-borane)(courbe rouge), tous deux à l'état solide.

Faute de temps, nous ne sommes pas allés plus loin dans cette étude notamment sur la détermination structurale de ces solides par diffraction des rayons X. Aussi, j'ai pu considérer quelques autres amines. Cette étude était préliminaire et aussi destinée à me familiariser avec la chimie du bore, qui est complexe et parfois dangereuse. Ce sujet n'était pas la priorité de ma recherche doctorale, plus axée sur les adduits hydrazine-borane et les polyboranes. Malgré tout, cette étude que j'ai initiée, ouvre de nouvelles perspectives pour le laboratoire dans la synthèse de matériaux à base de bore, idéalement poreux pour une utilisation dans le stockage physique et réversible de l'hydrogène. Pour cela, il faudra travailler à l'amélioration du protocole expérimental afin d'améliorer rendement et pureté des matériaux.

Références

1. B. Paik, M. Tsubota, T. Ichikawa, Y. Kojima. *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3982-3984.
2. A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliu. *Sci.*, 2011, **331**, 1427-1429.
3. M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 224103-224106.
4. M. Matsuo, S. Orimo. *Adv. Energy Mater.*, 2011, **1**, 161-172.
5. A. Unemoto, M. Matsuo, S. Orimo. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 2267-2279.
6. R. Mohtadi, S. Orimo. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **2**, 16091-16106.
7. T. J. Udovic, M. Matsuo, W. S. Tang, H. Wu, V. Stavil, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, J. J. Rush, A. Unemoto, H. Takamur, S. Orimo. *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 7622-7626.
8. W. S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, A. Unemoto, S. Orimo, T. J. Udovic. *Energy Storage Mater.*, 2016, **4**, 79-83.
9. W. S. Tang, K. Yoshida, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, M. Dimitrievska, V. Stavila, S. Orimo, T. J. Udovic. *ACS Energy Lett.*, 2016, **1**, 659-664.
10. K. Yoshida, T. Sato, A. Unemoto, M. Matsuo, T. Ikeshoji, T. J. Udovic, S. Orimo. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **110**, 103901-103906.
11. J. W. Colson, W. R. Dichtel. *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 453-465.
12. T. E. Reich, K. T. Jackson, S. Li, P. Jena, H. M. El-Kaderi. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 10629-10632.
13. K. T. Jackson, T. E. Reich, H. M. El-Kaderi. *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 8823-8825.
14. R. Moury, G. Moussa, U. B. Demirci, J. Hannauer, S. Bernard, E. Petit, A. van der Lee, P. Miele. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 1768-1777.

15. T. E. Reich, S. Behera, K. T. Jackson, P. Jena, H. M. El-Kaderi. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 13524-13528.
16. K. T. Jackson, M. G. Rabbani, T. E. Reich, H. M. El-Kaderi. *J. Mater. Chem.*, 2011, **2**, 2775-2777.
17. C. Gervais, F. Babonneau, J. Maquet, C. Bonhomme, D. Massiot, E. Framery, M. Vaultier. *Magn. Reson. Chem.*, 1998, **36**, 407-414.
18. D. P. Kim, K. T. Moon, J. G. Kho, J. Economy, C. Gervais, F. Babonneau. *Polym. Adv. Technol.*, 1999, **10**, 702-712.
19. C. Gervais, F. Babonneau. *J. Organomet. Chem.*, 2002, **657**, 75-82.
20. C. Gervais, E. Framery, C. Duriez, J. Maquet, M. Vaultier, F. Babonneau. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **25**, 129-135.

Production Scientifique

- ❖ Unraveling the mechanical behaviour of hydrazine borane ($\text{NH}_2\text{-NH}_2\text{-BH}_3$). P.G. Yot, V. Yadav, S. Ould Amara, J. P. Itie, U. B. Demirci, G. Maurin. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, **20**, 2845-2850.
- ❖ The highly stable aqueous solution of sodium dodecahydro-*closo*-dodecaborate $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ as a potential liquid anodic fuel. S. Pylypko, S. Ould-Amara, A. Zadick, E. Petit, M. Chatenet, M. Cretin, U. B. Demirci. *Appl. Catal. B: Env.* 2018, **222**, 1-8.
- ❖ Lithium hydrazinidoborane ammoniate $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3 \cdot 0.25\text{NH}_3$ a new hydrogen-rich compound. S. Ould-Amara, D. Granier, R. Chiriac, F. Toche, P. G. Yot, U. B. Demirci. *Materials*. 2017, **10**, 750-760.
- ❖ Metal hydride-hydrazine borane: towards hydrazinidoboranes or composites as hydrogen carriers. S.Pylypko, J. F.Petit, S.Ould-Amara, N. Hdhili, A. Taihei, R. Chiriac, T. Ichikawa, M. Cretin, P.Miele, U.B.Demirci. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015, **40**, 14875-14884.
- ❖ Calcium hydrazinidoborane. En cours de rédaction. S. Ould Amara, P. G. Yot, U. B. Demirci.
- ❖ Sodium *closo*-decaborate and for liquid anodic fuel. En cours de rédaction. S. Ould Amara, P. G. Yot, U. B. Demirci.
- **Conférences internationales**
- ❖ The Energy and Materials Research Conference, Lisbonne, 5-7 Avril 2017 : Potential of highly stable polyboranes for direct liquid-fed fuel cell. S. Ould Amara, P. G. Yot, U. B. Demirci
- ❖ International Discussion on Hydrogen Energy and Applications, Nantes, 24 Novembre 2016 : New borane-amide based materials as potential solid-state hydrogen storage materials. S. Ould Amara, P. G. Yot, U. B. Demirci