



**HAL**  
open science

## Synthèse de nanomatériaux riches en bore

Simon Delacroix

► **To cite this version:**

Simon Delacroix. Synthèse de nanomatériaux riches en bore. Matériaux. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS483 . tel-03341549

**HAL Id: tel-03341549**

**<https://theses.hal.science/tel-03341549v1>**

Submitted on 11 Sep 2021

**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.



COLLÈGE  
DE FRANCE  
—1530—



# Sorbonne Université

Ecole doctorale de Physique et Chimie des Matériaux (ED 397)

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris*

*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie*

## Synthèse de nanomatériaux riches en bore

Par Simon Delacroix

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par David Portehault et Yann Le Godec

Présentée et soutenue publiquement le 9 septembre 2019

Devant un jury composé de :

M. Bernard Samuel	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
Mme. Goglio Graziella	Professeur de l'Université de Bordeaux	Rapporteuse
Mme. Laversenne Laetitia	Chargée de recherche CNRS	Examinatrice
M. Petit Christophe	Professeur de Sorbonne Université	Examinateur
M. Portehault David	Chargé de Recherche CNRS	Directeur de thèse
M. Le Godec Yann	Chargé de Recherche CNRS	Co-Directeur de thèse



# Table des matières

Table des abréviations .....	4
Préface.....	6
Introduction .....	7
I. Etat de l'art sur le bore et les composés borés .....	8
I.1. Un peu d'histoire .....	8
I.2. Bore élémentaire .....	9
I.3. Composés à base de bore .....	19
I.4. Vers des composés riches en bore à l'échelle nanométrique .....	23
II. Synthèse de solides borés à l'échelle nanométrique .....	24
II.1. Synthèse de borures métalliques à l'échelle nanométrique .....	24
II.2. Synthèse de bore à l'échelle nanométrique .....	26
II.3. Synthèse en sels fondus.....	29
II.4. Utilisation des hautes pressions et hautes températures .....	31
Conclusion .....	34
Références.....	35
Chapitre I. Synthèse de matériaux nanostructurés riches en bore .....	45
I. Synthèse et étude d'un composé amorphe riche en bore.....	46
I.1. Mode opératoire .....	46
I.2. Synthèse de nanoparticules amorphes riches en bore.....	49
I.3. Analyse compositionnelle et structurale du bore amorphe nanostructuré.....	62
I.4. Propriétés catalytiques des nanoparticules de bore amorphe .....	72
I.5. Conclusion intermédiaire .....	82
II. Cristallisation de l'amorphe sous hautes pressions et hautes températures .....	83
II.1. Mode opératoire.....	83
II.2. Diagramme de spéciation en creuset C .....	87
II.3. Carbure de bore ou bore $\epsilon$ -B ?.....	95
Conclusion .....	105
Références.....	107
Chapitre II. Synthèse d'un borure de lithium de taille nanométrique.....	109
I. Bibliographie.....	110
II. Synthèse en sels fondus .....	115
II.1. Synthèse et caractérisations .....	115
II.2. Influence des conditions de synthèse .....	120

III. Etude sous haute pression et haute température .....	123
Conclusion .....	127
Références .....	128
Chapitre III. Synthèse d'un borocarbure alcalin de taille nanométrique.....	131
I. Bibliographie.....	132
II. Synthèse en sels fondus et caractérisation de nanoparticules d'un borocarbure alcalin : NaB <sub>5</sub> C.....	138
III. Influence des conditions de synthèse.....	145
III.1. Obtention du borocarbure de potassium KB <sub>5</sub> C.....	145
III.2. Introduction d'ions lithium dans le système .....	145
IV. Utilisation de NaB <sub>5</sub> C comme précurseur .....	148
IV.1. Recuit de NaB <sub>5</sub> C à hautes températures .....	148
IV.2. Mise en forme d'une suspension colloïdale de NaB <sub>5</sub> C.....	150
Conclusion .....	153
Références.....	155
Chapitre IV. Synthèses de carbures de bore de taille nanométrique .....	157
I. Introduction.....	158
I.1. Composés bore-carbone .....	158
I.2. Objectifs de l'étude .....	166
II. Synthèse à ratio bore:carbone fixé .....	167
II.1. Synthèse d'un composé amorphe en sels fondus.....	167
II.2. Cristallisation à hautes températures.....	171
III. Vers la synthèse de carbures de bore de compositions variées.....	180
III.1. Synthèse de carbures de bore amorphe de compositions variées .....	180
III.2. Utilisation comme supercondensateurs .....	185
III.3. Cristallisation à hautes températures .....	187
Conclusion .....	192
Références.....	193
Conclusion générale .....	197
Annexe I. Règles de Wade .....	i
Annexe II. Synthèses en sels fondus .....	v
I. Synthèse en sels fondus.....	vi
I.1. Chauffage.....	vi
I.2. Lavage et séchage .....	viii
II Recuit à hautes températures .....	ix
III. Synthèse sous hautes pressions.....	ix

III.1. Synthèse en presse Paris-Edimbourg .....	ix
III.2. Synthèse en presse multi-enclumes .....	x
IV. Techniques de caractérisations et de mise en forme.....	xi
IV.1. Diffraction des rayons X.....	xi
IV.2. Diffusion des rayons X.....	xii
IV.3. Adsorption-désorption d'azote .....	xii
IV.4. Microscopie électronique .....	xiii
IV.5. Résonance magnétique nucléaire .....	xiii
IV.6. Spectroscopie Raman.....	xiii
IV.7. Analyse de la composition chimique .....	xiii
IV.8. Mise en forme par dip-coating .....	xiv
Annexe III. Synthèses de composites nanostructurés .....	xix
I. Introduction.....	xx
II. Synthèse de composites bore-fullerène .....	xxi
II.1. Synthèse en sels fondus.....	xxi
II.2. Cristallisation sous haute pression et hautes températures.....	xxii
III. Synthèse de composites bore-diamants nanostructurés.....	xxiv
III.1. Synthèse en sels fondus.....	xxiv
III.2. Cristallisation sous haute pression et hautes températures .....	xxvi
Conclusion.....	xxviii

## Table des abréviations

Abréviation	Signification
ADN	Dinitramidure d'ammonium
AP	Perchlorate d'ammonium
ATD	Analyse thermodifférentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BDD	Diamant dopé au bore
BDF	Fullerène dopé au bore
BET	Brunauer, Emmett et Teller
CIRIMAT	Centre inter-universitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Analyse dispersive en énergie
EELS	Spectroscopie des pertes d'énergie électronique
FIB	Sonde ionique focalisée
GIXRD	Diffraction en incidence rasante dans le plan
HPHT	Haute pression haute température
HRTEM	Microscopie à transmission à haute résolution
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
ICP-OES	Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif
ILL	Institut Laue-Langevin
IMPC	Institut de matériaux de Paris centre
IMPMC	Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie
IR	Infrarouge
IRCER	Institut de recherche sur les céramiques
ISTeP	Institut des sciences de la Terre de Paris
LCMCP	Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris
LMV	Laboratoire Magmas et Volcans
MBE	Épitaxie par jet moléculaire
MEB	Microscopie électronique à balayage
PB	Polybutadiène
PDF	Fonction de distribution de paires
PE	Polyéthylène
PEDT	Diffraction électronique en précession et mode tomographique
PS	Polystyrène
RMC	Reverse Monte-Carlo

Abréviation	Signification
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPRT	Pression et température ambiante
SEM-FEG	Microscopie électronique à balayage à canon à émission de champ
SRAPET	Réaction de type vapeur-solide sous pression autogène et température élevée
TEM	Microscopie électronique en transmission
WDXRF	Fluorescence X à dispersion de longueur d'onde
XPS	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X



# Préface

Si la synthèse de matériaux massifs est très bien maîtrisée, ce n'est pas le cas des nanomatériaux. Y a-t-il des moyens de retrouver l'immense variété des matériaux massifs à l'échelle Nanométrique ? Certains matériaux ont besoin de beaucoup d'énergie pour cristalliser : oxydes Ternaires et plus, composés avec des liaisons covalentes, ces matériaux nécessitent de fait des Hautes températures pour se former. Ces conditions, favorisant la croissance des particules Empêchent l'obtention de tels matériaux à l'échelle nanométrique. Dans ce manuscrit, nous nous Sommes intéressés à un élément singulier, le bore. Le cinquième élément possède une chimie riche Et complexe. Formés d'icosaèdres  $B_{12}$ , les composés riches en bore présentent des propriétés Extraordinaires mais leur étude se révèle ardue : le bore interagit en effet très peu avec les rayons X, est très facilement oxydable sous forme élémentaire et est sensible à la contamination. De plus, Pour former les icosaèdres  $B_{12}$  composés de liaisons B-B extrêmement covalentes dans ces solides, La température de chauffage est forcément très élevée. Ajoutons le manque de précurseurs réactifs, On comprendra que très peu de travaux sur les nanoparticules riches en bore ont été réalisés. En Raison de leur stabilité thermique et chimique exceptionnelle, de leur dureté généralement élevée Ainsi que de leur légèreté, il semble pourtant intéressant de nanostructurer ces matériaux afin de Tenter d'améliorer des propriétés existantes déjà exceptionnelles. Au cours de cette thèse, pour Obtenir de tels matériaux, une nouvelle stratégie de synthèse est proposée. Cette nouvelle voie Innovante couple deux mondes *a priori* séparés : la physique des milieux extrêmes où la pression Ralentira la croissance lors du chauffage des nanoparticules synthétisées grâce à la chimie colloïdale En solution. Bonne lecture !



# Introduction

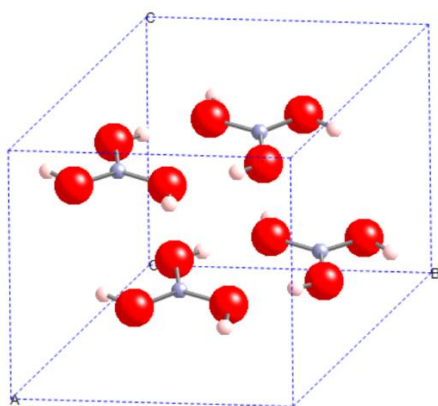
---

## I. Etat de l'art sur le bore et les composés borés

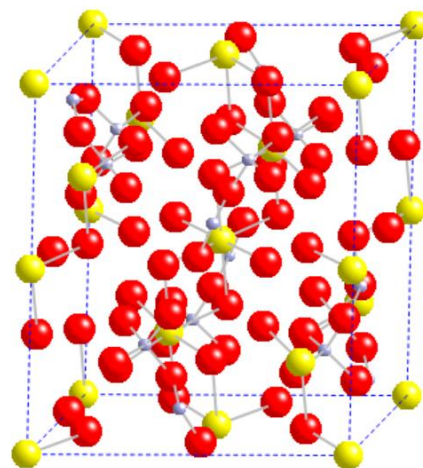
## I.1. Un peu d'histoire

Le bore, cinquième élément du tableau périodique, est connu et utilisé depuis des milliers d'années sous forme d'oxyde de bore et de borates alcalins ou alcalino-terreux. Utilisé en Perse, en Inde et en Chine en orfèvrerie sous le nom de tinkal, c'est Marco Polo qui rapporta le borax du Tibet par la route de la soie<sup>1</sup>. Il fera alors la fortune de Venise grâce à son utilisation dans la fabrication de verre et d'émaux. Jusqu'au XIXème siècle, c'est l'Italie qui fournit une grande partie du borax à l'Europe, issu des lagunes du Sud-Ouest de Volterra. Actuellement, les États-Unis et la Turquie sont les deux plus grands producteurs de minerais de bore (Tableau 1). Ces oxydes se trouvent dans des sédiments de bassins continentaux en Californie, dans l'ouest de la Turquie ainsi que dans les salars d'Amérique du Sud<sup>2</sup>.

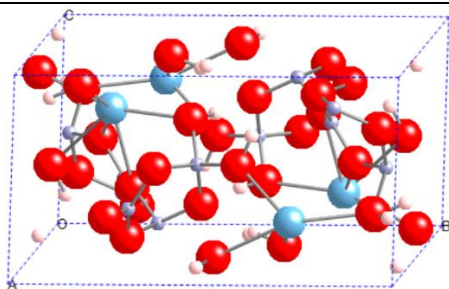
**Tableau 1. Structures cristallographiques de différents minerais de bore. Les atomes de bore, oxygène, hydrogène, sodium et calcium sont respectivement en gris, rouge, blanc, jaune et bleu.**



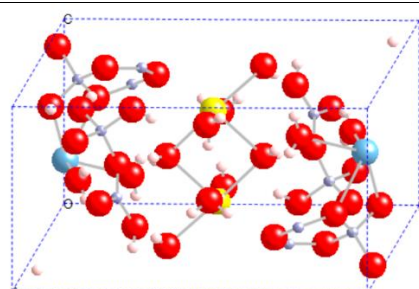
Sassolite  $H_3BO_3$  (ICSD24711)



Borax (tinkal)  $Na_2B_4O_7$  (ICSD25796)



Colémanite  $Ca_2B_6O_{11}$  (ICSD75921)



Ulexite  $NaCa[B_5O_6(OH)_6]$  (ICSD100565)

Pourtant, l'histoire du bore en tant qu'élément ne commence qu'en 1808 lorsque le chimiste anglais Humphry Davy et ses rivaux français Gay-Lussac et Thénard l'isolent simultanément pour la première fois sous forme d'une poudre pure à 50%<sup>3</sup>. Il faudra attendre 1895 pour qu'Henri Moissan obtienne du bore pur à 95% par magnésiothermie et 1911 pour que l'américain Ezekiel Weintraub obtienne du bore d'une pureté supérieure à 99%<sup>4</sup>. Actuellement, le bore industriel est obtenu de 4 manières différentes<sup>5</sup> :

## I.1. Un peu d'histoire

- Par réduction du trioxyde de bore  $B_2O_3$  à l'aide d'un métal à haute température. C'est cette méthode qui permit à Henri Moissan de faire une avancée significative dans ses recherches sur le cinquième élément. Obtenue par cette méthode, le bore est généralement amorphe et contient des impuretés comme des borures métalliques.

- Par réduction électrolytique de borates fondus vers 1100 °C. Cette méthode permet d'obtenir du bore pur à 95%.

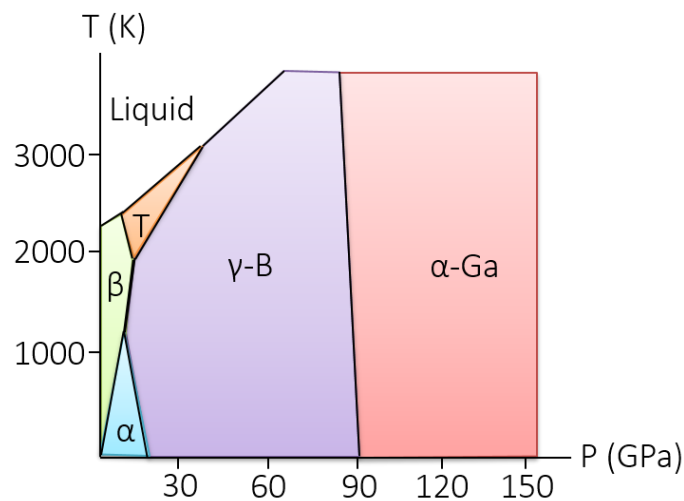
- Par décomposition thermique d'hydrures ou d'halogénures de bore à des températures supérieures à 900 °C. C'est cette méthode qui a permis d'obtenir en 1958 l'isomère  $\alpha$ -B, première structure cristalline connue du bore.

- Par réduction d'un composé volatil de bore ( $BBr_3$  ou  $BCl_3$ ) en présence de dihydrogène sur un filament métallique (tantale généralement). Cette méthode datant de 1922 permet d'obtenir un bore de haute pureté, supérieure à 99,9% sous forme d'un mélange cristallin et amorphe.

## I.2. Bore élémentaire

### I.2.1. Matériaux massifs

Lorsque l'on regarde le diagramme de phase du bore prédit théoriquement<sup>6</sup>, on s'aperçoit que des conditions extrêmes de températures (supérieures à 1000°C) et de pressions (supérieures à 1 GPa) sont nécessaires pour cristalliser les différents allotropes du bore (Figure 1).



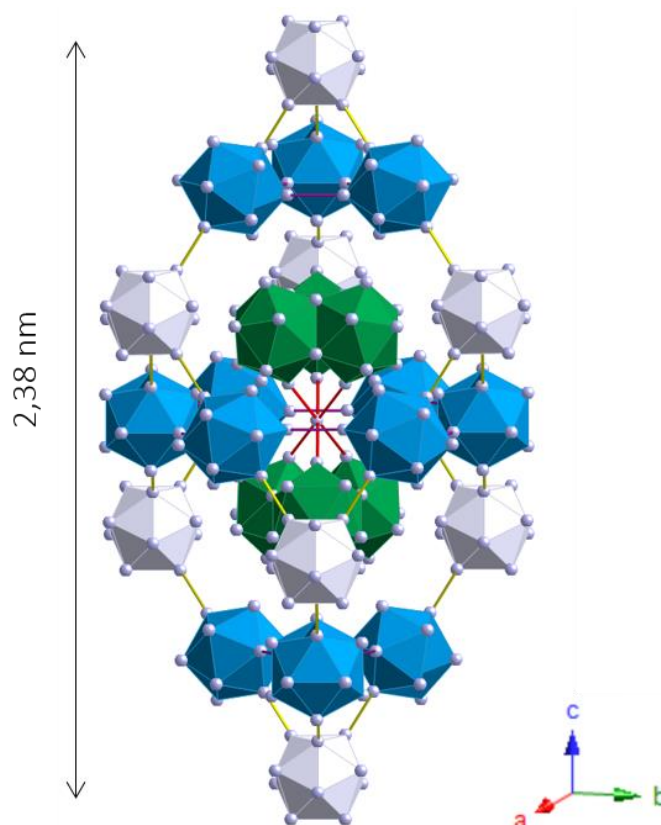
**Figure 1. Diagramme de phase théorique du bore<sup>6</sup>.**

Ces conditions s'expliquent par la forte covalence de la liaison B-B et la nécessité d'organiser un réseau complexe de ces liaisons à base de clusters icosaédriques  $B_{12}$ . À une exception près tous les allotropes du bore tridimensionnels (et plus généralement les solides riches en bore) présentent cette organisation particulière comprenant des icosaèdres  $B_{12}$ , de symétrie  $C_5$ , qui peuvent adopter de nombreuses organisations expliquant le grand nombre de structures de

## I.2. Bore élémentaire

composés riches en bore<sup>7,8</sup>. Grâce à ce réseau de liaisons covalentes, tous les allotropes du bore sont ultradurs<sup>16</sup>.

Avant de s'intéresser aux différents allotropes cristallins du bore, il convient de dire un mot sur le bore amorphe. De couleur marron, sa structure exacte à courte et moyenne distance n'est pas connue mais une étude a montré qu'elle peut être simulée en utilisant des icosaèdres B<sub>12</sub><sup>9</sup>. Le bore amorphe est étudié pour ses propriétés comme additifs dans les propergols<sup>10,11</sup>.



**Figure 2. Structure cristallographique du bore  $\beta$ -B (ICSD18318).**

Les phases  $\alpha$ -B et  $\beta$ -B sont les deux premières phases à avoir été isolées. La phase  $\beta$ -B, phase dite haute température dans la littérature, est synthétisée en 1957<sup>12</sup>, par décomposition sur un filament chaud d'un précurseur gazeux à une température comprise entre 1500 °C et la température de fusion du bore 2076 °C. Cette température est nécessaire pour organiser la maille élémentaire comportant 105 atomes dont la structure a été résolue seulement en 1963<sup>13</sup> (Figure 2). Entre temps, en 1958, la phase  $\alpha$ -B est découverte et sa structure élucidée<sup>14</sup> (Figure 3). Elle est synthétisée par décomposition de BI<sub>3</sub> sur une surface chauffée entre 800 et 1000 °C d'où son appellation de phase basse température. L'obtention de monocristaux de la phase  $\alpha$  n'a pu être reproduite qu'en 2011<sup>15</sup>.

<sup>1</sup> Un matériau est ultradur si sa dureté Vickers est supérieure à 40 GPa.

## I.2. Bore élémentaire

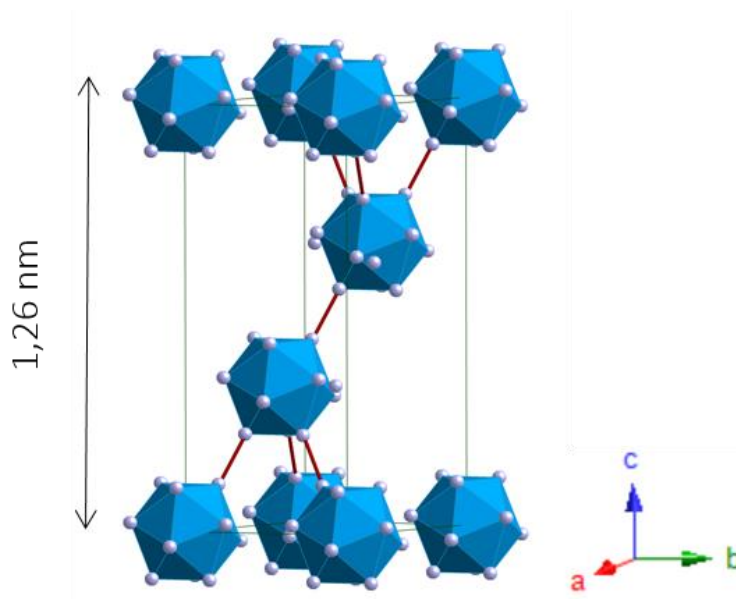


Figure 3. Structure cristallographique du bore  $\alpha$ -B (ICSD181823).

En 1965, Wentorf<sup>16</sup> synthétise une phase inconnue qu'il décrit comme une nouvelle forme de bore, obtenue sous hautes pressions (100 à 150 kbars) et à températures « modérées » (1500 à 2000 °C). Cette phase tombe dans l'oubli jusqu'en 2008 où elle est synthétisée simultanément par deux groupes de recherche<sup>17,18</sup> qui résolvent sa structure (Figure 4). Le bore  $\gamma$ -B<sub>28</sub> possède une structure de type NaCl où les sites sont occupés soit par un icosaèdre B<sub>12</sub>, soit par un dimère B<sub>2</sub>. Cette phase possède un comportement électronique bien particulier. En effet, les calculs montrent qu'il existe un transfert de charge entre les deux clusters : le dimère B<sub>2</sub> possède une charge  $\delta^+$  et B<sub>12</sub> une charge  $\delta^-$ . En d'autres termes, la phase  $\gamma$ -B est un borure de bore, c'est une phase mono-élémentaire ionique<sup>19</sup>.

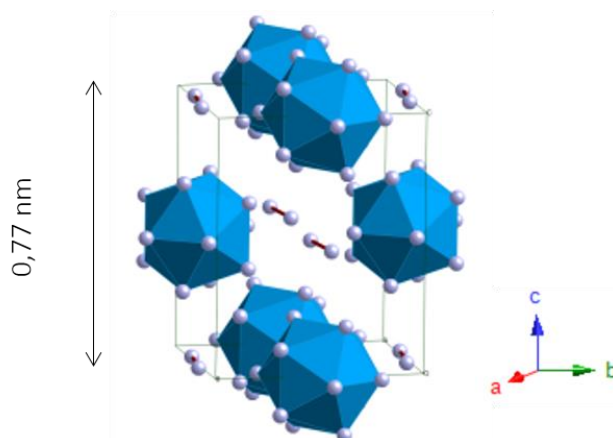
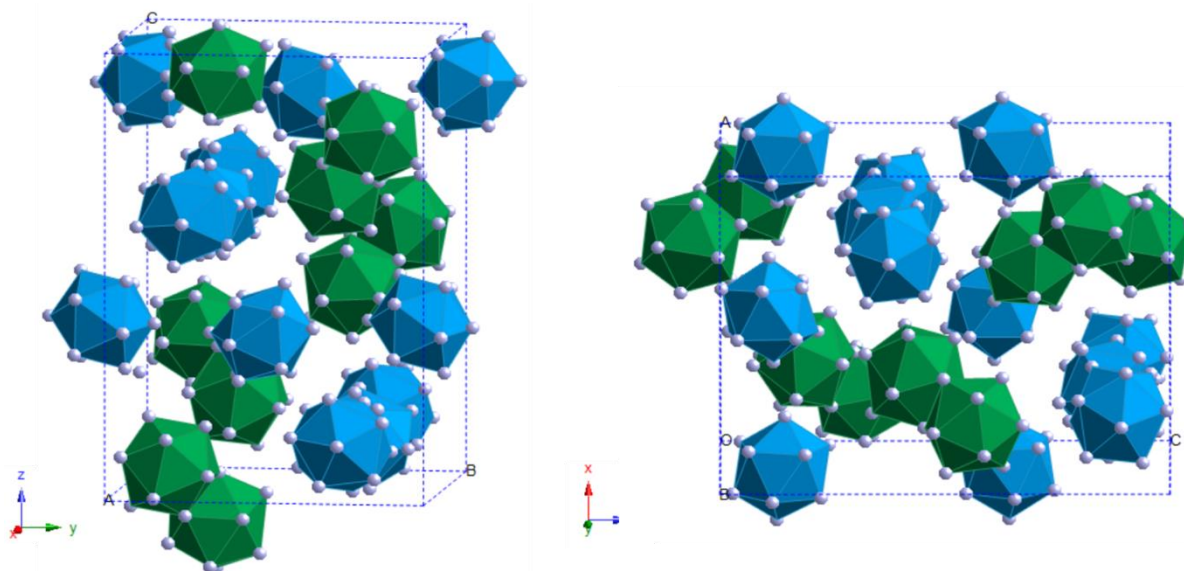


Figure 4. Structure cristallographique du bore  $\gamma$ -B (ICSD164658).

Sujettes à de nombreuses controverses, les phases tétragonale t-I (aussi appelée  $\alpha$ -tétragonale,  $\alpha$ -t ou T-50) et t-II (aussi appelée  $\beta$ -tétragonale,  $\beta$ -t ou T-192) ont une histoire encore plus complexe. Supposée synthétisée pour la première fois par Hoard et ses collaborateurs en 1943<sup>20</sup> par décomposition de BBr<sub>3</sub> sur un filament chaud sous atmosphère de H<sub>2</sub>, la phase nommée t-I devait avoir une maille élémentaire comportant 50 atomes de bore (structure proposée en 1958<sup>21</sup>). En 1960, une seconde phase tétragonale, logiquement nommée t-II, est découverte mais

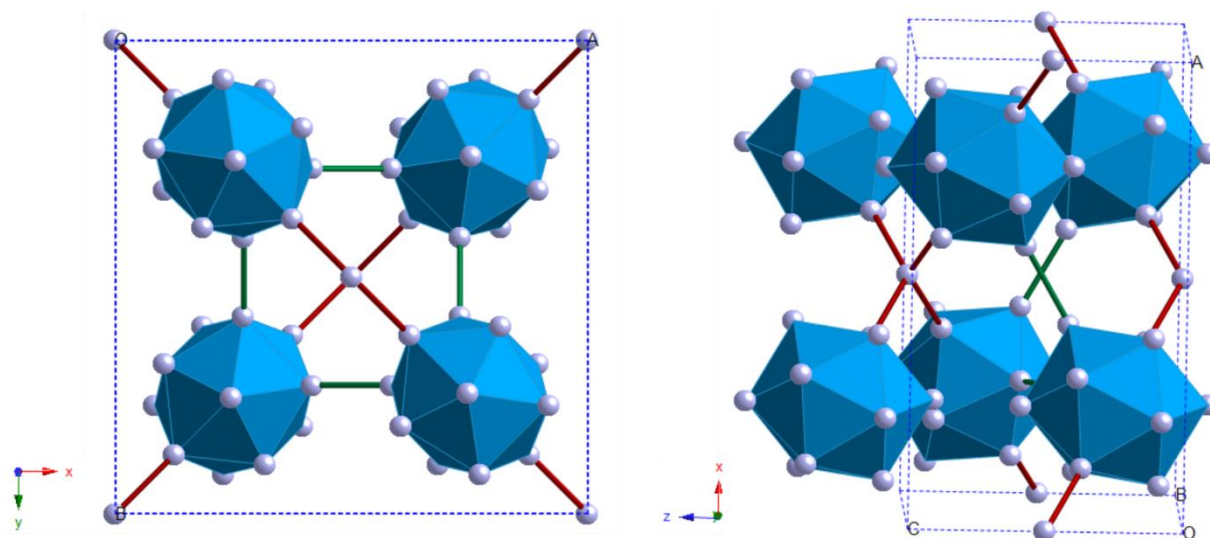
## I.2. Bore élémentaire

sa structure cristalline, trop complexe, n'est pas résolue<sup>22</sup>. Après avoir répété les expériences de Hoard en 1970, Amberger et Ploog n'ont observé la formation que de deux phases cristallines : la phase  $\alpha$ -B et la phase t-II. Pour synthétiser la phase t-I, il fallait rajouter du  $N_2$  ou du  $CH_4$  au mélange gazeux : la phase notée t-I est en fait un composé binaire  $B_{50}C_2$  (ou  $B_{50}N_2$ )<sup>23,24</sup>, dont la structure n'est élucidée qu'en 1971. En 1979<sup>25</sup>, la structure tétragonale t-II est isolée et résolue après 30 ans de recherche : sa maille élémentaire comporte 192 atomes de bore (Figure 5). En 2003, Ma et ses collaborateurs retrouvent cette phase lors d'expériences par chauffage laser<sup>26</sup>. Mais l'histoire ne s'arrête pas là ! En 2011, Ekimov et Zibrov réalisent la pyrolyse de borane à 1300 °C sous 8 GPa<sup>27</sup>. Ils obtiennent alors la phase t-I de formule  $B_{51,5}$  qui correspond à la substitution des hétéroatomes C et N par des atomes de bore dans la phase de 1943 (Figure 6). Cinq ans plus tard, Ekimov part de ce composé t-I pour former une structure orthorhombique (appelée dans ce manuscrit  $\eta$ -B) par un recuit à haute température<sup>28</sup>. Ce recuit à haute température correspond en fait à une déshydrogénation : la phase t-I de 2011 n'était donc pas un allotrope du bore.



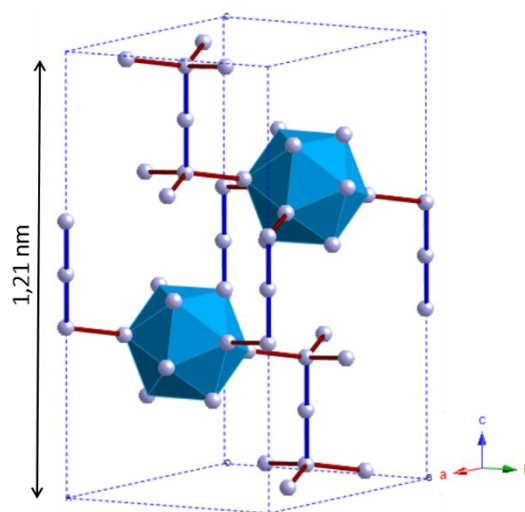
**Figure 5. Structure cristallographique du bore t-II (ICSD47169)**

En 2013, Parakhonskiy et ses collaborateurs synthétisent à nouveau la phase t-I sous haute pression, 9 GPa, à partir de  $\beta$ -B en l'absence d'hydrogène, ce qui confirme l'existence d'un allotrope du bore cristallisant dans cette structure<sup>29</sup> (Figure 6). Profitant de cette occasion, la phase t-I est renommée  $\delta$ -B. Lors de cette étude, un nouvel allotrope du bore est synthétisé. Isostructurale des carbures de bore  $B_{13}C_2$  (Figure 7), cette phase nommée  $\epsilon$ -B a été obtenue à 9 GPa entre 1600 et 1800 °C. L'absence de carbone de contamination a été prouvée par EELS et par la cristallisation de cette phase en  $\gamma$ - $B_{28}$  à haute pression et température.



**Figure 6. Structure cristallographique du bore t-I (ICSD189436).**

En 2013, Kurakevych et Solozhenko proposent une nouvelle structure dérivant du bore t-I<sup>30</sup>. Selon eux, le ratio  $a/c$  dépend énormément des conditions expérimentales d'obtention de la phase t-I. En partant du bore  $\beta$ -B, ils obtiennent à 20 GPa et 2500 K des cristaux possédant un ratio  $a/c$  proche de 1,41. Ils décident donc d'appeler cette phase pseudo-cubique pc-B<sub>52</sub>. À ce jour, les distorsions structurales présentes dans cette phase, notamment les liaisons inter-icosaédriques très longues, ne sont toujours pas expliquées théoriquement<sup>31</sup>.



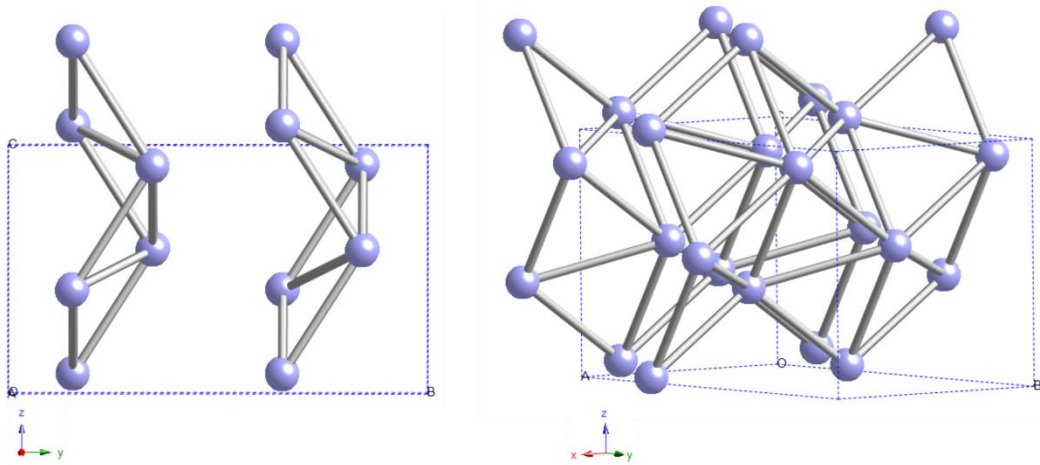
**Figure 7. Structure cristallographique du  $\epsilon$ -B (ICSD1894387).**

Enfin, la chimie sous très haute pression du bore ( $P > 100$  GPa) est riche elle aussi. Deux phases métalliques ont été prédites à très hautes pressions (210 et 360 GPa) en 1990<sup>32</sup>. Une phase très haute pression est synthétisée par Eremets et ses collaborateurs en 2001<sup>33</sup> à 160 GPa mais aucune information structurale sur cette phase supraconductrice n'est mesurée. Une structure prédite possédant des propriétés de supraconductivité à très hautes pressions est le bore  $\alpha$ -Ga qui ne possède aucun icosaèdre B<sub>12</sub>). Aucun indice expérimental ne permet d'affirmer que Eremets et ses collaborateurs ont synthétisé du bore  $\alpha$ -Ga. En revanche, l'obtention de cet allotrope est réalisé expérimentalement en 2017 par Chuvashova et ses collaborateurs qui le nomment  $\zeta$ -B<sup>34</sup>. La phase



## I.2. Bore élémentaire

$\zeta$ -B pourrait être construite à partir de la destruction des icosaèdres observée par Loubeyre et ses collaborateurs à 170 GPa<sup>35</sup> et qui survient après une amorphisation du bore  $\beta$ -B à 110 GPa.



**Figure 8. Structure cristallographique du bore  $\alpha$ -Ga réalisée à partir d'une maille de  $\alpha$ -Ga (ICSD109032).**

Le Tableau 2 résume les caractéristiques des différents allotropes tridimensionnels du bore.

I.2. Bore élémentaire

**Tableau 2. Caractéristiques physiques des différents allotropes tridimensionnels du bore (SC pour semi-conducteur, supra pour supraconducteur).**

	$\alpha$ -B <sup>14,15</sup>	$\beta$ -B <sup>13,36</sup>	$\gamma$ -B <sup>17</sup>	$\delta$ -B <sup>29</sup>	$\epsilon$ -B <sup>29</sup>	$\eta$ -B <sup>28</sup>	T-192 <sup>23,25,17</sup>	pc-B <sup>30</sup>	$\zeta$ -B <sup>34</sup>
Synonyme	Basse T	Haute T		t-I, $\alpha$ -T, T-50			t-II, $\beta$ -T		$\alpha$ -Ga
Année de Découverte	1958	1957	1965	1943	2013	2016	1960	2013	2017
Résolution structurale	1958	1963	2009	1971	2013	2016	1979	2013	1991
Précurseur	BI <sub>3</sub> sur filament Ta, BN, W ou $\beta$ -B	BI <sub>3</sub> sur filament Ta	$\beta$ -B	$\beta$ -B	$\beta$ -B	B <sub>51,5</sub> H <sub>7,7</sub> <sup>27,37</sup> synthétisé à 8-9 GPa 1200 °C	BBr <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> , filament Ta ou $\beta$ -B	$\beta$ -B	$\beta$ -B
Conditions de synthèse	P atm. 800/1000 °C ou 6/11GPa 1200/1600°C	P atm. 1500 °C/T <sub>fus</sub>	12/20 GPa 1527/1727 °C	P > 10 GPa 1050/2050 °C°	8,5/9 GPa 1600/1800C	P atm. T>727 °C	P atm. 1200 °C ou 20 GPa 2200 °C	20 GPa 2227 °C	115 GPa 1827 °C
Mode opératoire	Pyrolyse ou multi-enclumes	Pyrolyse	Multi-enclumes	Multi-enclumes	Multi-enclumes	Recuit	Pyrolyse ou multi-enclumes	Multi-enclumes	Cellule à enclumes de diamant

I.2. Bore élémentaire

**Tableau 3. Caractéristiques physiques des différents allotropes tridimensionnels du bore (SC pour semi-conducteur, supra pour supraconducteur).**

	$\alpha$ -B <sup>14,15</sup>	$\beta$ -B <sup>13,36</sup>	$\gamma$ -B <sup>17</sup>	$\delta$ -B <sup>29</sup>	$\epsilon$ -B <sup>29</sup>	$\eta$ -B <sup>28</sup>	T-192 <sup>23,25,17</sup>	pc-B <sup>30</sup>	$\zeta$ -B <sup>38,34</sup>
Groupe d'espace	R $\bar{3}m$	R $\bar{3}m$	P4 <sub>2</sub> /nnm	P4 <sub>2</sub> /nnm	R $\bar{3}m$	Pnnn	P4 <sub>3</sub>	P4 <sub>2</sub> /nnm	Cmce
Paramètres de mailles (Å)	a=4,9065 c=5,658	a=10,932 c=23,819	a=5,0544 b=5,6199 c=6,9873	a=8,708 c=5,0750	a=5,594 c=12,076	a=8,894 b=8,784 c=5,019	a=10,1 c=14,171	a=8,2937 c=5,8636	a=2,7159 b=4,8399 c=2,9565
Nombre d'atomes par maille	12	105-108	28	50	15	52	192	52	8
Masse volumique (g.cm <sup>3</sup> )	2,466	2,333	2,53	2.332	2,468	2,362	2,34	2,528	3,6715
Couleur	Rouge	Gris métallique	Gris noir	Noir à reflets rouges	Jaune-rouge-orangé	?	Noir à reflet rouge	?	Gris
Dureté Vickers (GPa)	42	45	58	?	55 - 60	?	?	?	?
Propriétés électroniques	SC	SC	SC	SC	?	?	?	?	Prédit supra-conducteur

## I.2.2. Transformations entre les différents allotropes

À cause des difficultés expérimentales, en particulier la pureté difficilement contrôlable du précurseur, les hautes pressions et les hautes températures nécessaires, la réactivité du bore à son environnement dans ces conditions extrêmes, le diagramme de phase expérimental et les frontières entre les différentes phases sont sujets à de nombreuses controverses et de nombreuses études ont été menées ces dernières années pour élucider les relations entre allotropes<sup>29,39-41</sup>.

La première question ayant longtemps fait débat est la nature de la phase la plus stable à pression et température ambiante. Pendant longtemps, la phase  $\alpha$ -B a été considérée comme la plus stable<sup>42</sup> due à sa cristallisation à plus basse température lors des expériences de CVD. En 2007, il est montré que les défauts présents dans le  $\beta$ -B stabilisent cette phase au point de la rendre thermodynamiquement stable à pression et température ambiantes<sup>43,44</sup>. La formule exacte de l'allotrope le plus stable du bore est donc  $\beta$ -B<sub>106</sub>. La question semblait résolue jusqu'à l'étude de Goddard et de ses collaborateurs en 2016<sup>45</sup> : la phase la plus stable serait en fait une structure de type  $\beta$ -B parfaitement ordonnée avec une maille élémentaire deux fois plus grande possédant 210 atomes (nommée  $\tau$ -B).

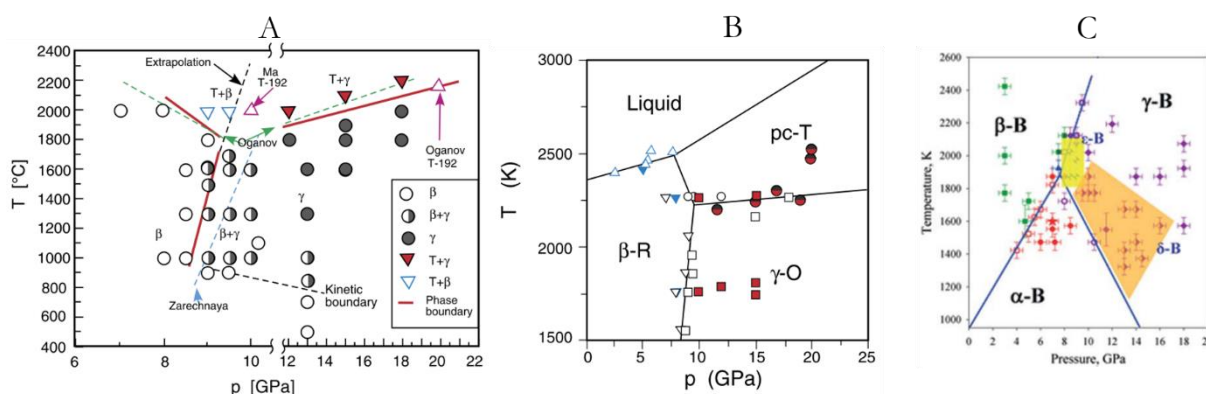


Figure 9. Diagrammes de phases expérimentaux du bore, nommés A<sup>40</sup>, B<sup>39</sup> et C<sup>29</sup>.

Dans la littérature, on trouve actuellement 3 diagrammes de phases expérimentaux principaux (Figure 9)<sup>46</sup>. Ces diagrammes sont similaires mais la position des lignes de transitions entre les différentes phases varie, avec des écarts allant jusqu'à 500 °C. De plus, certaines études montrent la présence de phases métastables comme  $\epsilon$ -B ou  $\delta$ -B<sup>29</sup>. Ces différences peuvent venir de plusieurs facteurs :

- L'échantillon peut être obtenu soit par refroidissement de bore fondu, soit par chauffage d'un précurseur solide. Dans le second cas, l'énergie d'activation pour la cristallisation est généralement plus grande, ce qui explique que la frontière entre les phases  $\alpha$ -B et  $\beta$ -B soit décalée d'environ 500 degrés entre les différents diagrammes. Dans les diagrammes A et B de la Figure 9, les domaines sont obtenus par transition de phases à l'état solide contrairement au diagramme C obtenu par refroidissement d'un précurseur fondu. Cette deuxième technique, mise en œuvre sur le diagramme de phase du carbone<sup>47</sup>, permettrait de réellement établir les conditions (P, T) des équilibres et de s'affranchir d'effets cinétiques. La nature du précurseur initial (bore amorphe ou  $\beta$ -B par exemple)<sup>48</sup> joue un plus grand rôle dans les transformations solide-solide.



## I.2. Bore élémentaire

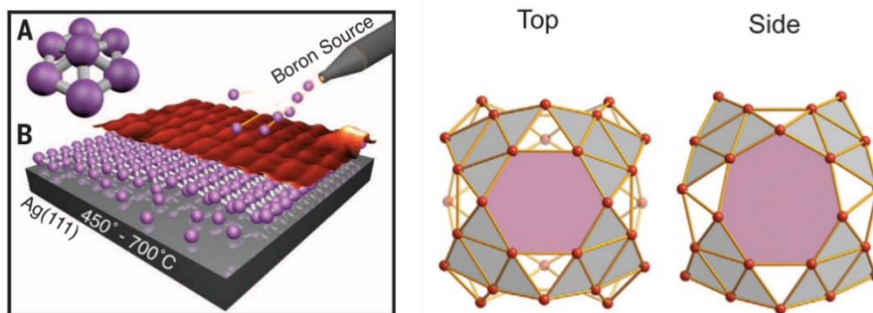


Figure 11. À gauche : synthèse du borophène par CVD<sup>53</sup> : A. Cluster B<sub>7</sub> constituant le solide, et B. Synthèse sur surface d'argent. À droite : fullerène de bore.

## I.3. Composés à base de bore

On a vu que la chimie du bore élémentaire est extrêmement complexe. On peut encore accroître sa richesse en associant le bore à d'autres éléments pour former des composés. Kaner et ses collaborateurs ont récemment publié une revue qui recense les différents éléments avec lesquels le bore peut former des composés (en bleu dans la Figure 12)<sup>57</sup>, ainsi que la structure de ces derniers.

**Periodic Table of the Elements**

1 IA 1A	2 IIA 2A											13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A			
1 H Hydrogen 1.008	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180			
3 Li Lithium 6.941	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.294			
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.085	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine [209.987]	86 Rn Radon [222.018]			
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [278]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]			
			57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.243	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967			
			89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]			

Figure 12. Tableau périodique des composés borés : les éléments en bleu peuvent former des liaisons avec le bore à l'état solide, au contraire des éléments en rouge.

### I.3.1. Espèces moléculaires de bore : halogènes et hydrogène

Les halogènes se lient tous au bore sous forme de molécules BX<sub>3</sub>. BI<sub>3</sub> est un solide rose s'oxydant très facilement en présence d'eau, BBr<sub>3</sub> est un liquide incolore et BCl<sub>3</sub> et BF<sub>3</sub> sont deux gaz incolores toxiques.

L'hydrogène peut se lier au bore et former les boranes et les hydrures de bore. Les borohydrures sont des composés utilisés en chimie organique (NaBH<sub>4</sub> par exemple) comme réducteurs. Les boranes sont des composés de formule B<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Généralement très réactifs voire

### I.3. Composés à base de bore

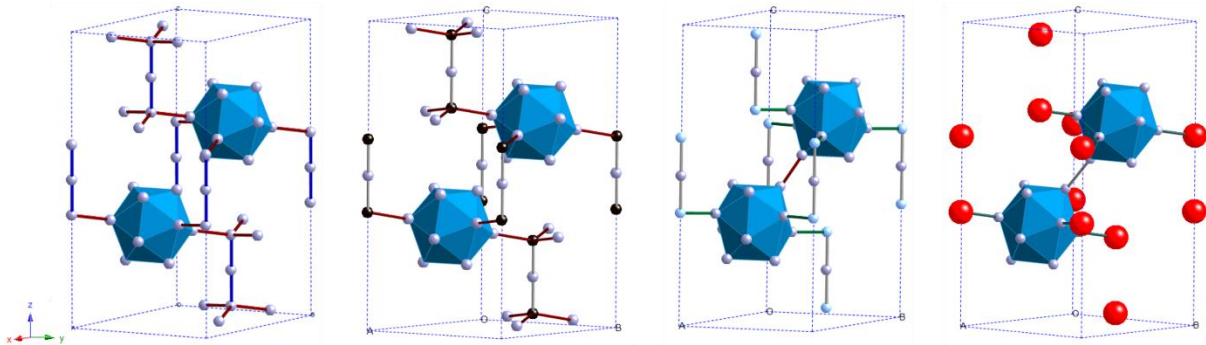
pyrophoriques et toxiques, ils sont extrêmement sensibles à l'oxydation. Leur composition et leur géométrie sont dictées par les règles de Wade détaillées en Annexe I.

#### I.3.2. Bore et liaisons covalentes

**Tableau 4. Énergies des liaisons entre le bore et les atomes de bore, carbone, azote et oxygène<sup>58</sup>.**

B-B	B-C	B-N	B-O
297 kJ.mol <sup>-1</sup>	448 kJ.mol <sup>-1</sup>	389 kJ.mol <sup>-1</sup>	806 kJ.mol <sup>-1</sup>

Le carbone, l'azote et l'oxygène (le soufre et le phosphore dans une moindre mesure) peuvent former des liaisons covalentes très fortes avec le bore. On a déjà vu les problèmes de contamination liés à la présence de carbone ou d'azote dans le cas du bore t-I. On peut comprendre ce problème de pureté en remarquant que la liaison homo-élémentaire est de loin la moins énergétique en comparaison avec les liaisons hétéro-élémentaires. Il faudra se souvenir de cette particularité au moment de la synthèse de nanoparticules riches en bore pour limiter toute contamination aux éléments légers.



**Figure 13. Structures de  $\epsilon$ -B,  $B_{13}C_2$ ,  $B_{13}N_2$  et  $B_6O$  : les atomes de bore, carbone, azote et oxygène sont respectivement en gris, noir, bleu et rouge. (ICSD1894387, ICSD8030, ICSD240994, ICSD71065)**

Il existe une zoologie complexe de borates que nous ne détaillerons pas ici. Elle est basée sur des environnements  $BO_3$  trigonal plan et  $BO_4$  tétraédrique (Tableau 1). Remarquons qu'un oxyde de bore  $B_6O$  possède une structure proche de  $\epsilon$ -B (Figure 13). Les structures mettant en jeu des liaisons B-C seront détaillées au chapitre 4. Enfin l'azote, en plus de la structure  $B_{13}N_2$  isostructurale de  $\epsilon$ -B (Figure 13), s'associe au bore pour former deux polymorphes de formule BN. La première, h-BN, est une phase lamellaire de structure proche de celle du graphite. Elle est utilisée comme lubrifiant haute température et dans le domaine de la construction grâce à sa faible dilatation thermique. Mise sous haute pression et haute température (4,5 GPa, 1500 °C)<sup>59</sup>, cette phase lamellaire se transforme en une phase cubique de type diamant, extrêmement dure.

#### I.3.3. Borures métalliques

Le bore peut former avec les métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transitions et lanthanides, des composés appelés borures métalliques. Les borures métalliques ont des propriétés mécaniques remarquables : généralement durs, ils sont aussi réfractaires.  $HfB_2$  et  $ZrB_2$  étaient ainsi utilisés comme matériaux pour protéger thermiquement les navettes spatiales lors de leur rentrée dans l'atmosphère<sup>60</sup>. Les propriétés électroniques des borures métalliques sont variées. De

### I.3. Composés à base de bore

nombreux borures sont métalliques, voire supraconducteurs<sup>61</sup>. Parmi eux  $\text{MgB}_2$  est le supraconducteur<sup>62</sup> classique possédant la plus haute température critique (39 K). Certains borures sont utilisés comme cathode thermo-ionique, par exemple  $\text{LaB}_6$  dans les microscopes électroniques à transmission. Certains borures sont magnétiques, les aimants  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sont ainsi les aimants permanents les plus durs disponibles dans le commerce actuellement. Enfin, certains borures riches en bore possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes<sup>63</sup>.

On peut ainsi voir que les borures possèdent une grande variété de propriétés. Cette richesse est due à la large gamme de métaux avec lequel le bore peut s'associer. En effet, ces composés peuvent être considérés comme des intermétalliques, avec en général des transferts de charge partiels, voire faibles, entre les différents éléments. La stœchiométrie dans les borures métalliques n'est donc pas gouvernée par les règles de Pauli. La diversité de compositions pour un même métal s'accompagne de structures très variées<sup>57,64,65</sup> (Figure 14). Le bore ayant une forte tendance à la caténation, c'est-à-dire de former des liaisons covalentes avec lui-même, plus la proportion de bore est importante, plus le bore forme des réseaux complexes et denses de liaisons B-B (Figure 14).



### I.3. Composés à base de bore

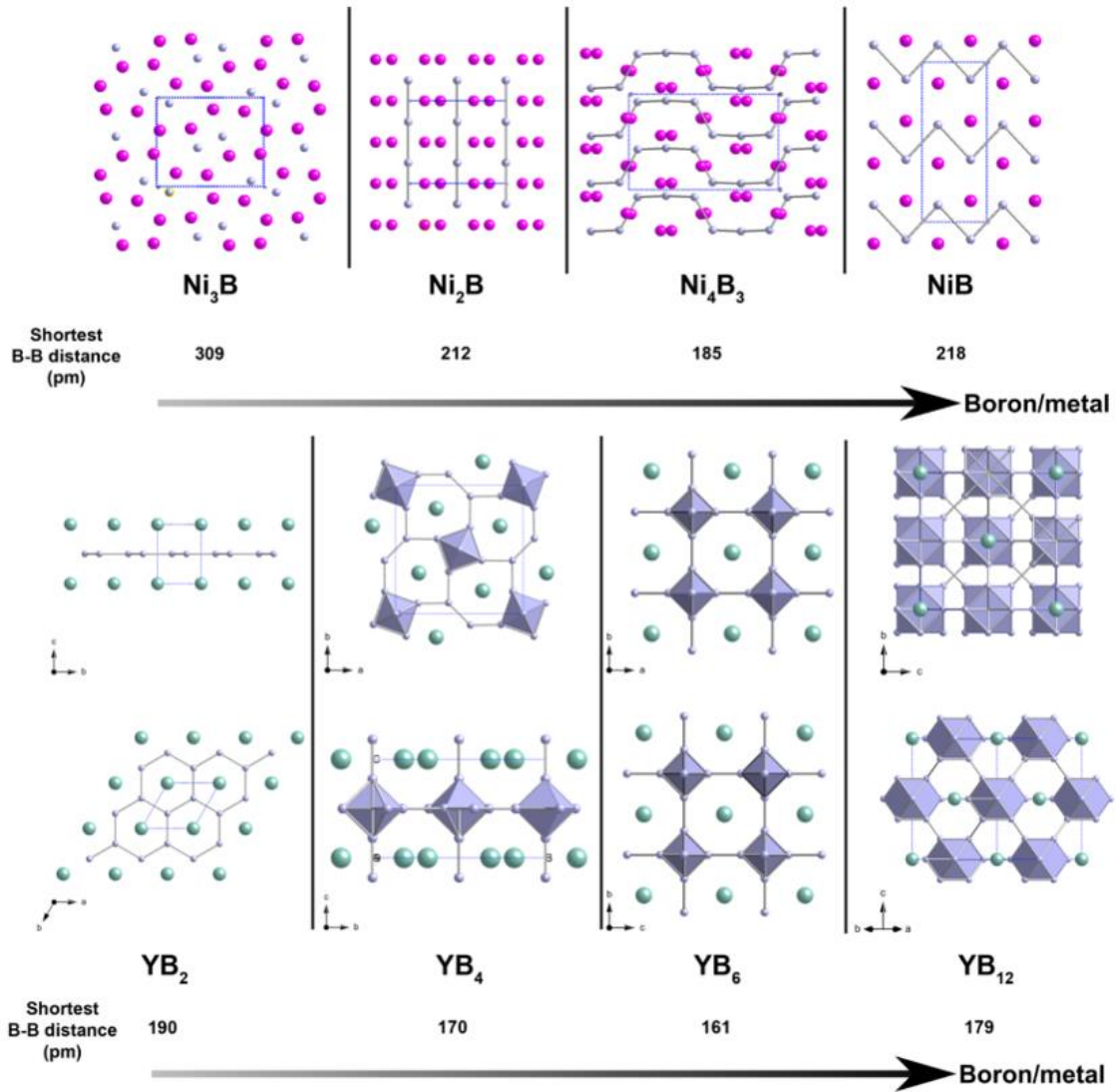


Figure 14. Structures de différents borures métalliques. Les atomes de bore, nickel et ytterbium sont respectivement en gris, rose et vert<sup>65</sup>.

Pour les borures métalliques riches en métal, prenons l'exemple du borure de nickel (Figure 14). Pour les faibles ratio B/Ni, comme  $\text{Ni}_3\text{B}$ , le bore est présent sous forme d'atome isolé. Lorsque le ratio B/Ni augmente comme dans  $\text{Ni}_2\text{B}$ , le bore est présent sous forme de chaînes linéaires B-B. Dans o- $\text{Ni}_4\text{B}_3$ , m- $\text{Ni}_4\text{B}_3$  et  $\text{NiB}$ , le bore s'organise sous forme de chaînes ondulées.

Pour les borures métalliques riches en bore, l'exemple de l'ytterbium est très parlant (Figure 14). Dans  $\text{YB}_2$ , le réseau de bore s'organise en un réseau en nid d'abeille. Dans  $\text{YB}_4$ , les premiers clusters tridimensionnels apparaissent sous forme d'octaèdres. Lorsque l'on augmente encore la proportion de bore, les octaèdres sont alors connectés par des liaisons B-B. Enfin dans  $\text{YB}_{12}$ , le premier icosaèdre apparaît et dans  $\text{YB}_{66}$  (Figure 15) les icosaèdres partagent des arêtes comme dans  $\beta\text{-B}$ .

### I.3. Composés à base de bore

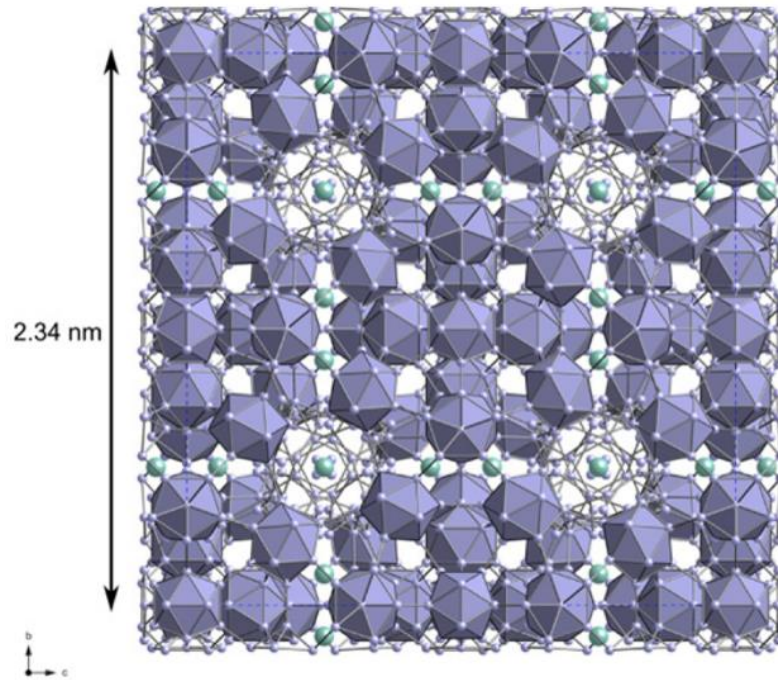


Figure 15. Structure cristallographique de YB<sub>66</sub>.<sup>65</sup>

### I.4. Vers des composés riches en bore à l'échelle nanométrique

On a vu dans la première partie que le bore et ses composés forment de nombreux solides extrêmement intéressants, tant par leur structure que par leurs propriétés. La nanostructuration d'un solide modifie aussi profondément ses propriétés. Il est connu depuis très longtemps que la taille des grains influence la dureté d'un matériau (effet Hall-Petch<sup>66</sup>) et qu'un grand ratio surface/volume améliore les propriétés catalytiques. De plus, certaines propriétés, comme le superparamagnétisme, n'apparaissent qu'à l'échelle nanométrique. Pour toutes ces raisons, il serait intéressant de synthétiser des nanoparticules ou des matériaux nanostructurés riches en bore. L'obtention de ce type d'objets est pourtant un défi dans le cas du bore et de ses composés.

Quelles sont les voies de synthèse permettant d'obtenir des composés nécessitant de hautes températures de formation liées à leur complexité structurale et/ou à la covalence de leurs liaisons ?

## II. Synthèse de solides borés à l'échelle nanométrique

### II.1. Synthèse de borures métalliques à l'échelle nanométrique

Les voies de synthèse de nanoparticules de borures métalliques ont été récemment analysées de manière exhaustive<sup>65</sup>. Un résumé des différentes méthodes, de leurs avantages et inconvénients ainsi que de la taille et de la morphologie des borures métalliques obtenus est proposé à la Figure 15<sup>65</sup>.

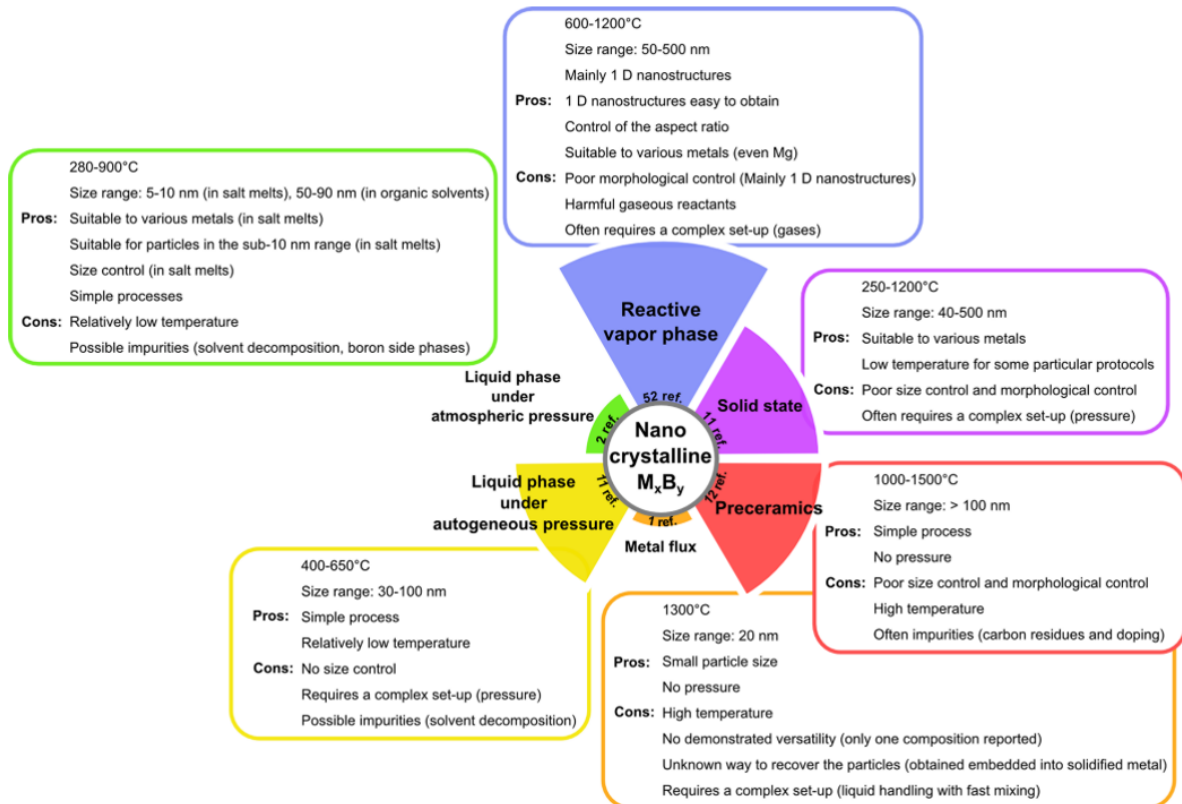


Figure 16. Différentes voies de synthèses menant à des nanoparticules de borures métalliques en 2013<sup>65</sup>.

Quelques approches « top-down » ont été étudiées comme la lithographie à faisceau d'électrons ou la combinaison de la photolithographie et de la sonde ionique focalisée (FIB) mais la plupart des synthèses suivent une approche chimique de type « bottom-up », c'est-à-dire en partant de précurseurs métalliques et borés ioniques ou moléculaires. Les précurseurs utilisés sont nombreux et dépendent de la méthode de synthèse. Le but ici n'est pas de faire une revue complète, qui avait déjà été faite en 2013<sup>65</sup>, mais de donner un panorama des différentes voies de synthèse qui s'offre à nous pour synthétiser de nouveaux matériaux riches en bore. On peut dénombrer sept grands modes de synthèse :

- La synthèse par dépôt chimique en phase vapeur. Elle a lieu généralement à hautes températures supérieures à 800 °C et mène majoritairement à des objets 1D<sup>67</sup> (les borures de terres rares ont été particulièrement étudiés en raison de leur propriété de thermoémission) ou à la boruration de la surface de films métalliques<sup>68</sup>. Les précurseurs utilisés sont généralement des

## II.1. Synthèse de borures métalliques à l'échelle nanométrique

halogénures de bore ou des boranes, gazeux et toxiques qui viennent se décomposer sur une surface chauffée.

- La synthèse classique mettant en jeu des réactions à l'état solide notamment la réduction de nanoparticules d'oxydes métalliques par du bore (réduction borothermale) ou bien des réactions de type vapeur-solide sous pression autogène et température élevée<sup>69</sup> (SRAPET). La réduction borothermale permet d'obtenir des borures variés mais offre un faible contrôle sur la taille et la morphologie en raison des températures très élevées mises en jeu, de l'ordre de 1500 °C. Lors des réactions de type SRAPET, la température est comprise entre 500 et 900 °C. Des additifs comme du magnésium (jouant le rôle de co-réducteur et d'additif énergétique pour une élévation importante et spontanée de température selon la voie classique de magnésiothermie) et du I<sub>2</sub> (permettant la formation d'intermédiaires réactionnels) mènent à des réactions se passant à plus basses températures mais menant tout de même à des cristaux submicroniques de tailles et morphologies difficilement contrôlables.

- La mécanosynthèse, qui mène généralement à des borures métalliques amorphes à partir de métaux et de bore élémentaire<sup>70</sup>. L'obtention de composés cristallins nécessite un recuit à haute température ce qui limite l'obtention de nanoparticules. De plus, les particules obtenues sont facilement polluées par des matériaux provenant du broyeur (W, Fe...).

- La synthèse par voie précéramique, qui consiste en une carboréduction d'un oxyde métallique (possiblement sous forme de nanoparticules) et de bore oxydé<sup>71</sup>. Le mélange est généralement chauffé à des températures dépassant 1500 °C. Le carbone peut être introduit à l'état solide ou, pour une meilleure homogénéité du mélange, des précurseurs polymériques borés peuvent être utilisés<sup>72,73</sup> ou bien des gels hybrides contenant du métal et du bore<sup>74</sup>. Le contrôle de la taille et de la morphologie est difficile en raison des hautes températures atteintes sur ce genre de synthèse.

- La synthèse en flux métallique est généralement utilisée pour produire des monocristaux submicroniques<sup>75</sup>. Récemment Fokwa et ses collaborateurs ont proposé une méthode dite « générale » pour synthétiser des borures métalliques nanoscopiques en flux d'étain<sup>76</sup>. Lorsque l'on examine cette méthode dans le détail, on s'aperçoit que les borures obtenus sont mélangés avec du bore amorphe, parfois aussi avec de l'étain, et que les particules sont de l'ordre de la centaine de nanomètres.

- La synthèse en phase liquide sous pression autogène. Un halogénure métallique est utilisé avec du bore élémentaire, du borohydrure de sodium ou un mélange d'oxyde de bore avec du magnésium<sup>77,78</sup>. Quelques synthèses colloïdales en solvant organique à 400 °C dans le benzène<sup>79</sup> ont été rapportées, mais la question de la contamination au carbone des nanoparticules se pose.

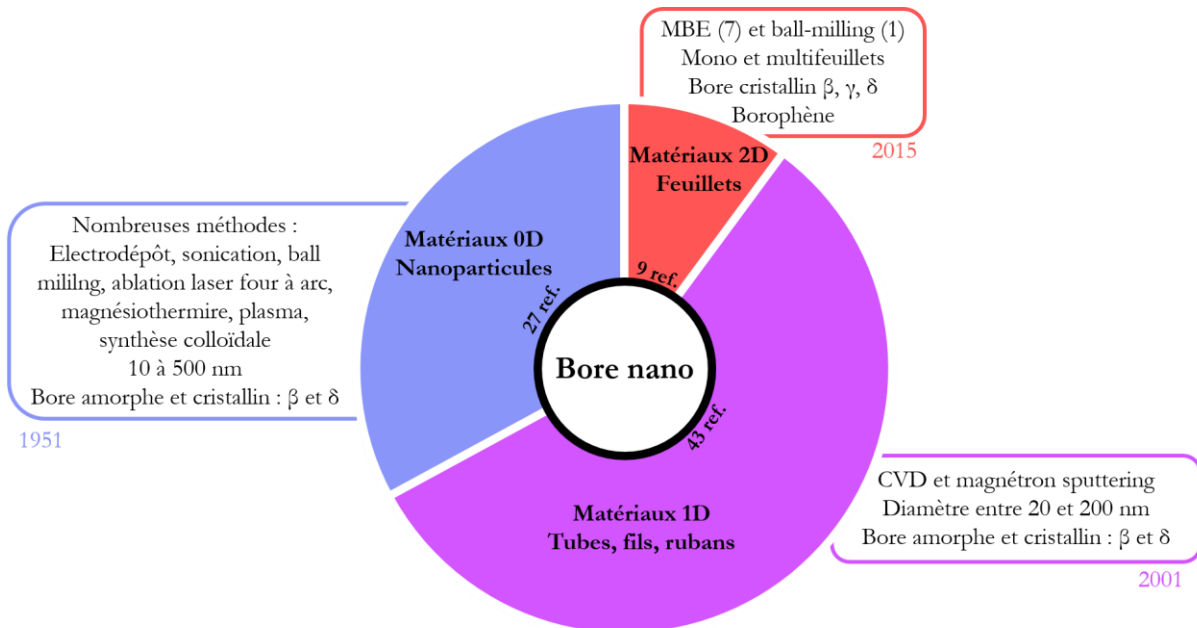
- La synthèse colloïdale à pression atmosphérique en solvant liquide. Trois types de solvant peuvent être utilisés : l'eau, les solvants organiques et les sels inorganiques fondus. Les deux premiers mènent à l'obtention de composés amorphes à partir de borohydrures alcalins et d'halogénures métalliques, à l'exception d'une unique publication où des nanoparticules cristallines de Ni<sub>3</sub>B sont obtenues<sup>80</sup>. Les sels fondus inorganiques sont actuellement la seule voie qui permet l'obtention de nanoparticules de borures métalliques avec un contrôle de taille, de morphologie et de composition variée<sup>81,82</sup>. Développée par Portehault et ses collaborateurs, la synthèse consiste en un borohydrure alcalin qui réduit un halogénure métallique dans un mélange eutectique

## II.1. Synthèse de borures métalliques à l'échelle nanométrique

d'halogénures alcalins fondus entre 600 et 900 °C. Les sels fondus jouent alors uniquement le rôle de solvant<sup>83-89</sup>. Dans certaines synthèses de LaB<sub>6</sub> développées par Mattox et ses collaborateurs, la réaction se produit dans NaBH<sub>4</sub> fondu qui joue alors aussi le rôle de réactif<sup>90-92</sup>. La voie de synthèse en sels fondus sera discutée dans la partie II.3.

## II.2. Synthèse de bore à l'échelle nanométrique

Il existe trois grandes familles de composés à l'échelle nanométrique : les matériaux 2D, feuillets de quelques nanomètres d'épaisseur ; les matériaux 1D qui sont des nanofils, nanotubes ou nanorubans et les matériaux 0D qui sont des nanoparticules. Un résumé des différents modes d'obtention de nanomatériaux est proposé à la Figure 17.



**Figure 17. Différentes voies de synthèses du bore à l'échelle nanométrique développées actuellement.**

Depuis la vague de recherche sur le graphène, énormément d'efforts ont été déployés en recherche sur les matériaux 2D, ce qui a conduit à l'obtention en 2015 des premiers feuillets d'atomes de bore<sup>53,93</sup>. Synthétisés par MBE sur des feuillets d'argent<sup>94-97</sup>, de cuivre<sup>98</sup> ou d'or<sup>99</sup>, les borophènes sont des feuillets constitués uniquement d'atomes de bore, ne comportant pas d'icosaèdre B<sub>12</sub> mais des chapeaux B<sub>7</sub>. En parallèle des borophènes, des monocouches d'allotropes du bore ont été synthétisées :  $\delta$ -B et  $\gamma$ -B en 2015 par CVD<sup>100,101</sup> et  $\beta$ -B en 2018, qui a été exfolié en feuillets de quelques nanomètres d'épaisseur par sonication<sup>102</sup>.

Depuis 2001, la synthèse de nanotubes, nanofils et nanorubans de bore est réalisée par CVD, pulvérisation cathodique magnétron ou ablation laser<sup>50,67,103-143</sup>. Gao et ses collaborateurs ont publié en 2010 une revue recensant et classant les différentes méthodes de synthèse utilisées et les objets obtenus<sup>144</sup>. Ces synthèses à haute température mettent en jeu la décomposition de précurseurs gazeux toxiques (BCl<sub>3</sub> ou B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) à hautes températures (entre 700 et 1200 °C). Les objets obtenus peuvent être amorphes ou cristallins ( $\beta$ -B et  $\delta$ -B), en fonction des conditions de synthèse, notamment de la température. Les diamètres des tubes varient entre 20 et 200 nm et ils peuvent être mono ou multicouches. Ces synthèses offrent une bonne maîtrise de la morphologie

## II.2. Synthèse de bore à l'échelle nanométrique

et permettent même de déposer des tapis de nanotubes alignés. Remarquons juste qu'il existe une unique publication traitant de synthèses de nanobâtonnets par voie colloïdale<sup>133</sup>. Cette synthèse met en jeu une dissolution d'oxyde de bore  $B_2O_3$  dans un milieu lithium fondu suivie d'une recristallisation de nanobâtonnets de bore de diamètre d'environ 30 nm isolés par un lavage au méthanol.

Enfin, la synthèse de nanoparticules de bore, bien que domaine le plus ancien (la première synthèse datant de 1951), est sûrement le domaine le moins bien maîtrisé. Ce domaine a une importance toute particulière dans l'aérospatial, les nanoparticules de bore étant utilisées comme additifs dans les propergols<sup>11</sup>. Des méthodes variées ont été répertoriées mais elles présentent généralement les mêmes problèmes, à savoir l'oxydation du bore ainsi qu'une pureté limitée (généralement inférieure à 90 % lorsqu'elle est mesurée) du matériau obtenu. Les différentes voies de synthèses de nanoparticules de bore sont représentées à la Figure 18.



Figure 18. Différentes voies de synthèses menant à des nanoparticules de bore.

Les synthèses mécano-chimiques<sup>145-149</sup> top-down sont dépendantes de la pureté et de la cristallinité du précurseur de bore utilisé. Le contrôle de la taille est médiocre et diffère selon les groupes de recherche. Des particules d'environ 250 nm sont obtenues après quelques heures de broyages dans certains cas<sup>148,149</sup> ou un mélange de deux populations<sup>146,147</sup>. Une population de particules d'environ 50 nm et une de plusieurs microns est obtenue. Au fil du broyage, la taille de la première population diminue tandis que la deuxième augmente ce qui suggère une agrégation des nanoparticules lors du broyage. Des impuretés provenant du broyeur (W, Co, Fe) nécessitent des opérations de purification. La pureté est limitée à 96 % et décroît tout au long du broyage. En revanche, il est possible de limiter l'oxydation du bore nanométrique en rajoutant un ligand (acide oléique<sup>146,147,148</sup> ou octène<sup>149</sup>) lors du broyage qui va venir protéger la surface des nanoparticules.

Les synthèses se basant sur la magnésiothermie<sup>150-157</sup>, c'est-à-dire la réduction de  $B_2O_3$  par du magnésium solide, bien que faciles à mettre en œuvre, entraînent généralement beaucoup d'impuretés dans le matériau final, par exemple du magnésium et des oxydes comme  $Mg_2B_2O_5$  ou

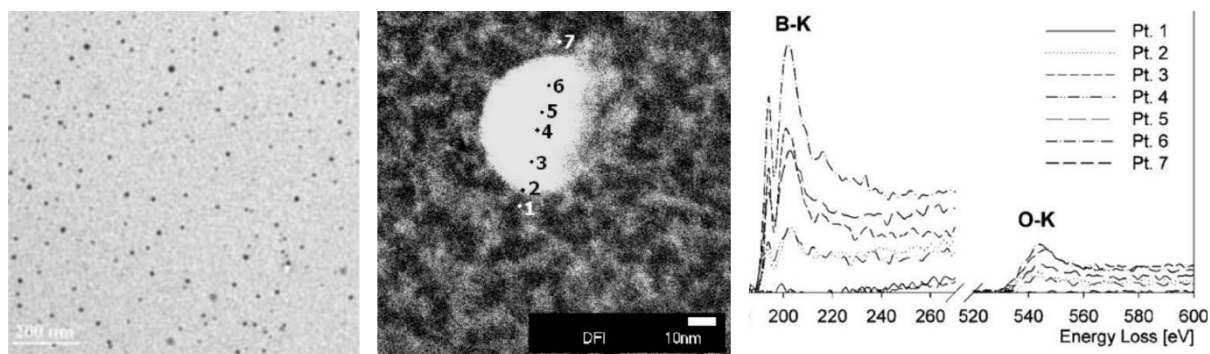
## II.2. Synthèse de bore à l'échelle nanométrique

$Mg_3B_2O_6$ . La pureté des échantillons oscille entre 65 et 90 %. Le contrôle difficile de la température, de l'ordre de 1500 °C, se retrouve dans un mauvais contrôle de la taille et de la morphologie des particules. Les particules obtenues sont comprises entre 20 et 300 nm et très polydisperses.

L'électrodépôt de nanoparticules<sup>158</sup>, inspiré du procédé de synthèse industrielle du bore massif, met en jeu un électrolyte fluoré complexe (mélange de KF, KCl et  $KBF_4$ ) et un dépôt à 1073 K pendant 6 heures sur une anode de graphite. Les particules obtenues sont larges mais une petite fraction des particules est polydisperses et de taille inférieure à 50 nm. La pureté du bore obtenu avoisine les 96 % et les impuretés peuvent être du fer, du nickel, du carbone et de l'oxygène.

La décomposition de précurseurs gazeux par CVD<sup>159-162</sup>, ablation laser<sup>163,164</sup> ou dans un plasma<sup>165-168</sup> permet la synthèse de nanoparticules de bore de haute pureté, pouvant être monodisperses autour de tailles allant de 10 à 200 nm. L'inconvénient majeur de ces techniques est l'utilisation de gaz très toxiques comme  $BCl_3$  ou  $B_2H_6$  et d'un procédé technique parfois complexe (enceinte sous vide, confinement de plasma...).

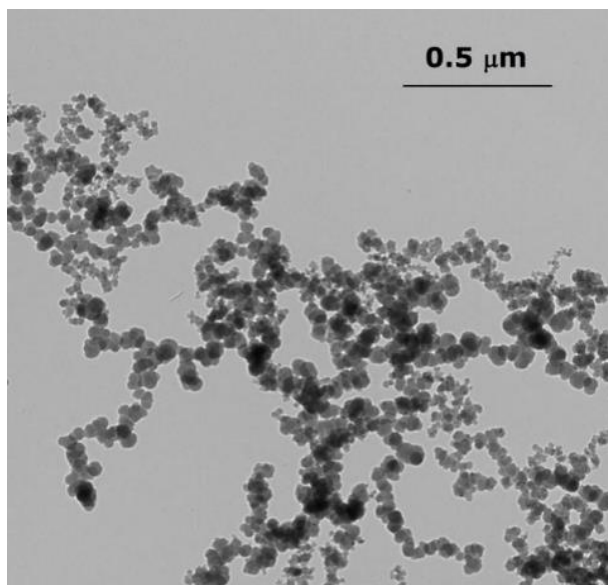
Enfin la synthèse colloïdale permet d'obtenir des nanoparticules de très petites tailles et monodisperses. Seulement deux publications décrivent ce mode de synthèse<sup>169,170</sup>. La première met en jeu la réduction du tribromure de bore par du naphthalénure de sodium dans du méthoxyethane à température ambiante. Cette synthèse mène à des nanoparticules de diamètre inférieur à 50 nm (Figure 19) dont la majorité (54 %) sont plus petites que 3 nm. Néanmoins, les spectres EELS montrent une présence d'oxygène dans toute la particule. Il est donc légitime de questionner la nature de ces particules : bore amorphe, oxyde de bore amorphe ou composite des deux ?



**Figure 19. Nanoparticules de bore amorphe obtenues par réduction de  $BBr_3$  et spectres EELS enregistrés sur les zones 1 à 7 sur l'image du centre (en champ sombre)<sup>169</sup>.**

Récemment, en 2018, Hosmane et Zhu ont publié une synthèse colloïdale à partir d'isocyanate de bore. Ce complexe se décompose dans du toluène à 50 °C dans le noir pour donner des nanoparticules sphériques monodisperses de tailles comprises entre 10 et 50 nm (Figure 20). Malheureusement, aucune caractérisation supplémentaire n'a été effectuée (structure, composition, état d'oxydation...), ne permettant donc pas d'affirmer l'obtention de particules de bore amorphe.

## II.2. Synthèse de bore à l'échelle nanométrique



**Figure 20. Nanoparticules décrites comme des particules de bore amorphe, et obtenues par décomposition d'un complexe d'isocyanate de bore<sup>170</sup>.**

Aucune synthèse de nanoparticules de bore n'est donc pleinement satisfaisante. Mais en 2015, au sein du LCMCP, un procédé de synthèse de nanoparticules de bore amorphe hautement réactives a été breveté<sup>171</sup>. Cette synthèse en sels fondus permet l'obtention de nanoparticules très riches en bore, amorphes, d'environ 5 nm de diamètre et présentant une très grande surface spécifique. L'étude de ce matériau sera approfondie dans le chapitre 2.

## II.3. Synthèse en sels fondus

L'étude de la littérature présentée dans les parties précédentes montre que la synthèse en sels fondus est une voie prometteuse pour étudier la synthèse de nanomatériaux riches en bore, comportant ou non des métaux.

La synthèse en sels inorganiques fondus à pression atmosphérique comporte de nombreux avantages. Initialement étudiés pour réaliser des électrolyses à hautes températures dans l'industrie (comme le procédé Hall Héroult par exemple), de nombreuses réactions chimiques peuvent avoir lieu dans ces milieux et ont été répertoriées dès 1960<sup>172-174</sup>. Son utilisation pour l'obtention de nanoparticules a été récemment analysée en 2013<sup>175</sup>. Grâce aux hautes températures atteintes en phases liquides, les sels fondus sont utilisés pour synthétiser des nanoparticules de compositions complexes (oxydes multicationiques) ou mettant en jeu des liaisons covalentes (carbures, siliciures ou borures et nanostructures ne contenant que des éléments légers), dont le point commun est une barrière d'énergie élevée pour la cristallisation.

D'un point de vue fondamental, il est intéressant de travailler en milieu liquide. Solubiliser les réactifs permet d'améliorer l'homogénéité du milieu réactionnel, d'augmenter la fréquence des chocs entre réactifs et donc d'accélérer la vitesse de réaction. La solubilisation permet alors de diminuer la température de réaction et d'augmenter les rendements. On peut ainsi former des borures métalliques à plus basse température que par d'autres techniques, et limiter la croissance des particules pour isoler des solides de taille nanométrique. De plus, contrairement aux réactions solide-solide où la réaction a lieu dans des conditions souvent thermodynamiques (très hautes



températures et temps de réaction très longs), les synthèses en sels fondus préservent les phases métastables qui pourraient disparaître à hautes températures. La diminution de la température de synthèse permet ainsi d'obtenir une grande diversité de phases métastables (Figure 21)<sup>176</sup>.

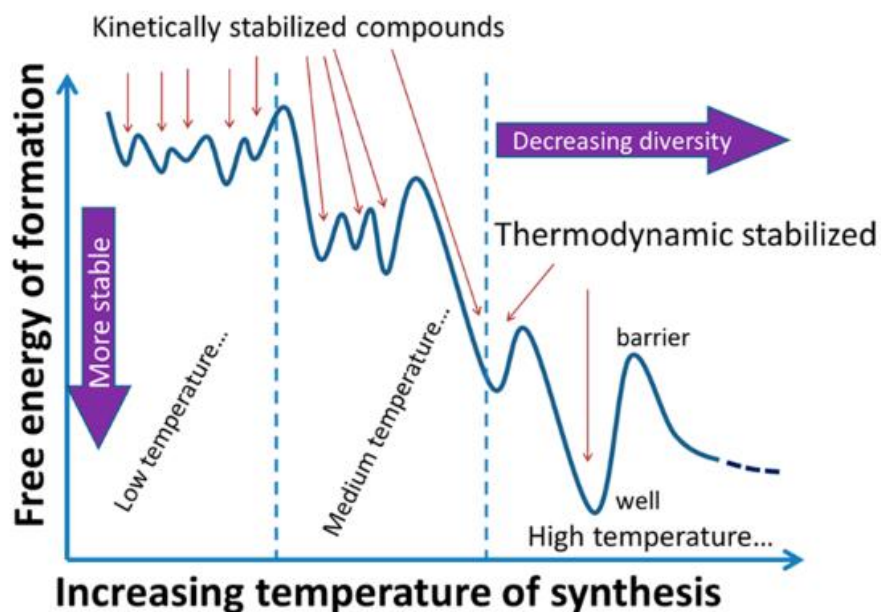


Figure 21. Surface d'énergie potentielle de phases stabilisées à différentes températures. A basses températures, de nombreuses phases métastables ou cinétiques sont accessibles et séparées par de faibles énergies d'activation. A hautes températures, peu de phases thermodynamiquement stables sont accessibles et sont séparées par des barrières d'activation de plus en plus grandes<sup>176</sup>.

D'un point de vue pratique, la mise en œuvre de ce processus est relativement simple. Beaucoup de sels inorganiques fondus possèdent une pression de vapeur saturante négligeable jusqu'à 900 °C ce qui limite la perte de solvant à haute température. Cette technique ne nécessite donc pas d'installation complexe et onéreuse de montée en pression.

L'utilisation de la synthèse en sels fondus pour obtenir des borures métalliques a été développée par Portehault et ses collaborateurs<sup>81,82</sup>. En travaillant dans un mélange eutectique de LiCl/KCl, des nanoparticules de borures métalliques de stœchiométrie et de composition variées ont pu être obtenues : LaB<sub>6</sub>, CaB<sub>6</sub>, CeB<sub>6</sub>, MoB<sub>4</sub>, TiB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, CoB, FeB, Mn<sub>2</sub>B, YB<sub>4</sub>, YB<sub>6</sub>, Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>2</sub>B, o-Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> et NiB. Ces particules sont généralement entourées d'une couche de bore amorphe oxydée d'environ 2 nm d'épaisseur (Figure 22).

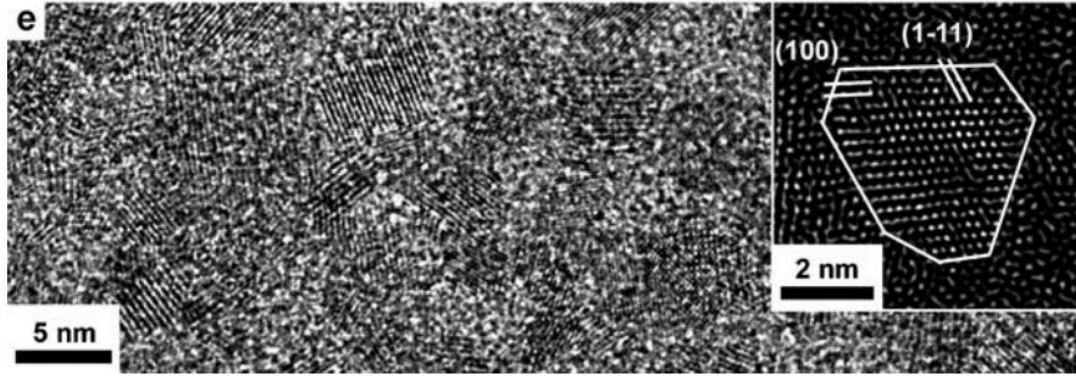


Figure 22. Nanoparticules de  $\text{NbB}_2$  entourées d'une couche de bore amorphe oxydé d'environ 2 nm d'épaisseur.<sup>81</sup>

## II.4. Utilisation des hautes pressions et hautes températures

On a vu qu'il était possible d'obtenir des borures métalliques cristallins par la synthèse en sels fondus. Néanmoins, ces particules possèdent toujours une couche amorphe en surface. De plus, la synthèse en sels fondus de nanoparticules riches en bore brevetée par Portehault et ses collaborateurs<sup>171</sup> conduit à un matériau amorphe. Dans le but d'obtenir des matériaux ultradurs, il serait extrêmement intéressant de cristalliser ces nanoparticules. Un simple recuit est inenvisageable car la croissance des particules ne pourrait pas être restreinte. Une méthode adaptée à ce genre de problématiques est la cristallisation sous haute pression et haute température ( $P > 1$  GPa). En effet, la diffusion atomique dans un solide est étroitement liée à la pression<sup>177</sup>. L'expression de la diffusivité est donnée à l'équation 1 où  $D_0$  est une constante en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Delta G$  la variation d'enthalpie libre de diffusion,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

$$D = D_0 * \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (1)$$

En remplaçant l'enthalpie libre par sa définition thermodynamique, on obtient l'équation 2 avec  $\Delta U$  la variation d'énergie interne,  $\Delta S$  la variation d'entropie et  $\Delta V$  la variation du volume d'activation au cours de la diffusion atomique.

$$D = D_0 * \exp\left(-\frac{\Delta U + P\Delta V - T\Delta S}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Généralement, le terme  $P\Delta V$  est négligeable devant  $\Delta U$  à pression ambiante ( $\Delta U \approx \Delta H$  pour un solide à pression ambiante). Mais sous hautes pressions ( $P > 1$  GPa), ce terme peut ne plus être négligeable et limiter la diffusion atomique. Si l'on fait le rapport des diffusivités à haute pression et à pression ambiante on obtient l'équation 3, avec  $\Delta P$  la différence de pression :

$$\frac{D_{\Delta P}}{D_{amb}} = \exp\left(-\frac{\Delta P * \Delta V}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Pour calculer un ordre de grandeur du rapport des diffusivités, il nous faut donc connaître  $\Delta P$ , la différence de pression, et  $\Delta V$ , la variation du volume d'activation lors du mécanisme de diffusion. La différence de pression  $\Delta P$  est fixée expérimentalement et vaut classiquement 5 GPa.  $\Delta V$  dépend de l'atome diffusant, de la matrice dans laquelle il diffuse ainsi que du mécanisme de

## II.4. Utilisation des hautes pressions et hautes températures

diffusion donc de la température à laquelle cette grandeur est mesurée. Un ordre de grandeur de  $\Delta V$  est le volume atomique au sein d'un cristal<sup>178</sup>.  $\Delta V$  n'ayant pas été mesuré à notre connaissance pour le bore et ses composés, un calcul utilisant le volume d'un atome de bore paraît une bonne estimation. On obtient alors pour une température de 100 °C :

$$\frac{D_{5GPa}}{D_{amb}} \approx 1,1 * 10^{-4} \quad (4)$$

On limite ainsi la diffusion de quatre ordres de grandeur grâce à l'application d'une pression de 5 GPa.

Reprenons maintenant l'exemple des nanoparticules de  $\text{HfB}_2$  obtenues par sels fondus et décrites dans la partie II.3 ci-dessus<sup>81,82</sup>. Ces particules de 8 nanomètres de diamètre environ sont entourées d'une couche de bore amorphe. Agrégées, elles peuvent être vues comme une dispersion de diborure d'hafnium dans une matrice amorphe contenant des clusters riches en hafnium (Figure 23). La distance moyenne entre deux particules cristallines est d'environ 5 nm : la matrice est donc elle aussi nanostructurée.

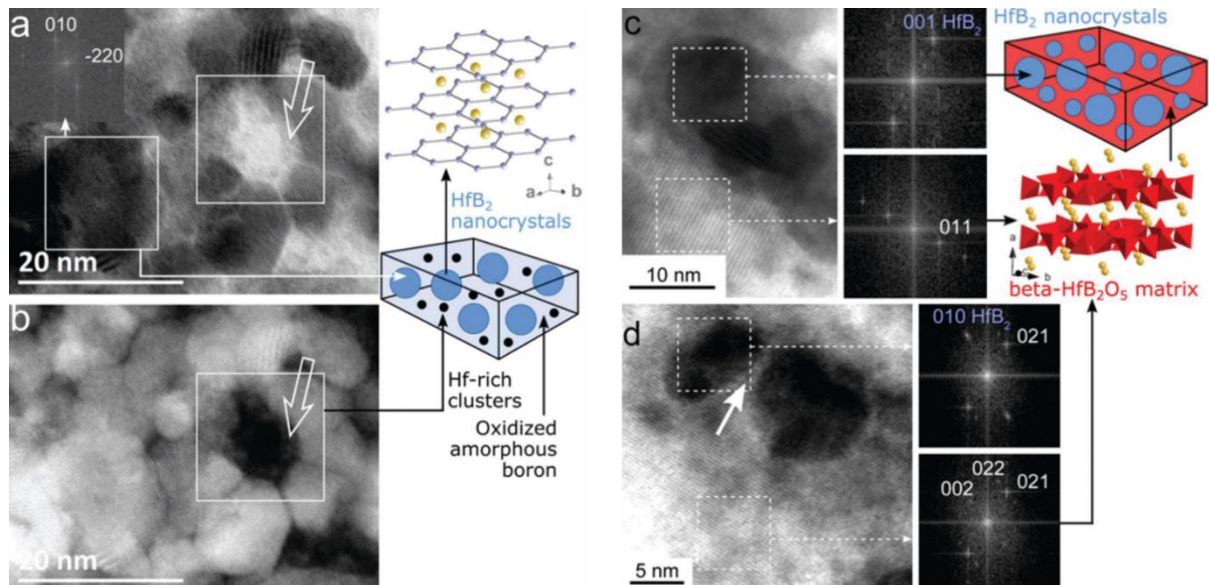


Figure 23. À gauche : images (a) STEM et (b) STEM-HAADF de nanoparticules de diborure d'hafnium entourées d'une matrice de bore amorphe oxydé contenant des clusters d'hafnium. À droite : images TEM de nanoparticules de diborure d'hafnium entourées d'une matrice cristalline de borate d'hafnium après chauffage sous haute pression et haute température<sup>179</sup>.

Sous haute pression (5 GPa) et haute température (1200°C, 45 minutes), la matrice amorphe cristallise en une phase  $\beta\text{-HfB}_2\text{O}_5$  (Figure 23)<sup>179</sup>. Malgré ce recuit long à haute température, les nanoparticules passent d'un diamètre moyen de 8 nm avant traitement à 25 nm après le recuit. La nanostructure des particules est conservée, mais pas seulement : la matrice de  $\beta\text{-HfB}_2\text{O}_5$  a elle aussi cristallisée en conservant sa nanostructuration. On obtient ainsi un nanocomposite borure d'hafnium/borate d'hafnium où les deux composés sont nanostructurés. C'est la première occurrence de ce borate d'hafnium à l'échelle nanométrique.

#### II.4. Utilisation des hautes pressions et hautes températures

La cristallisation sous conditions extrêmes permet donc l'obtention de phases cristallines à l'échelle nanométrique qui seraient restées amorphes lors de la synthèse en sels fondus.

## Conclusion

Ce chapitre a permis de faire un état de l'art succinct des recherches actuelles sur les nanomatériaux à base de bore et d'en identifier les principaux défis. Sur la base de cette étude critique, la méthodologie originale que nous avons adoptée au cours de ce travail de thèse peut être résumée ainsi :

- En premier lieu, des nanoparticules riches en bore, cristallines ou amorphes, sont synthétisées par synthèse colloïdale à haute température en sels fondus inorganiques. Les matériaux visés sont le bore élémentaire, les borures alcalins, les carbures de bore ainsi que les borocarbures alcalins. La justification du choix de ces systèmes sera décrite au début de chaque chapitre correspondant.
- Dans un second temps, ces particules sont chauffées sous hautes pressions afin d'induire des changements de structure cristallographique. Les hautes pressions permettent de limiter la croissance afin de préserver la nanostructure des matériaux. Cette nanostructuration des particules initiales est l'occasion de mettre en évidence l'influence éventuelle de l'énergie de surface sur la cristallisation et pourquoi pas sur l'obtention de phases métastables. La pression est aussi un moyen de sonder l'espace des phases cristallines des nanomatériaux dans des conditions peu explorées pour les nanomatériaux.

Ce manuscrit est séparé en deux parties. Dans la première partie composée de deux chapitres, l'accent est mis sur des matériaux riches en bore ne comportant pas de carbone structural. Dans le chapitre 1, la synthèse d'un matériau nanostructuré extrêmement riche en bore est ainsi étudiée ainsi que sa cristallisation sous haute pression et haute température. Une attention toute particulière est portée à la caractérisation structurale et compositionnelle de ce matériau ainsi qu'à ses propriétés. Dans le chapitre 2, les sels fondus ne sont plus envisagés comme des solvants innocents. L'introduction d'un cation alcalin provenant des sels inorganiques est ainsi réalisée pour obtenir un borure de lithium, puis une transformation cristalline de ce matériau sous haute pression et haute température est étudiée.

Dans la seconde partie, l'introduction volontaire de carbone conduit à des nanoparticules composées de deux éléments légers intimement liés : bore et carbone. Ainsi, dans le chapitre 3, du carbone est volontairement inséré dans la structure. En combinant l'introduction de carbone et la réactivité des sels fondus, nous avons pu déclencher la cristallisation de borocarbures alcalins pour la première fois à l'échelle nanométrique. Enfin dans le chapitre 4, l'objectif est d'obtenir des carbures de bore de différentes stœchiométries et d'étudier leur cristallisation sous hautes pressions et hautes températures dans le but d'obtenir de nouvelles compositions à l'échelle nanométrique.

## Références

1. Durand-Charre, M. *Les aciers damassés : du fer primitif aux aciers modernes*. (Mines Paris, 2007).
2. Blazy, P. & Jdid, E.-A. Bore. Ref TIP452WEB - "Opérations unitaires. Génie la réaction Chim. (2011).
3. Davy, H. *Electro-Chemical Researches , on the Decomposition of the Earths ; With Observations on the Metals Obtained from the Alkaline Earths , and on the Amalgam Procured from Ammonia*. **98**, (1808).
4. Weintraub, E. On the Properties and Preparation of the Element Boron. *J. Ind. Eng. Chem.* **3**, 299–301 (1911).
5. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. (1997).
6. Oganov, A. R. & Solozhenko, V. L. Boron: a hunt for superhard polymorphs. *J. Superhard Mater.* **31**, 285–291 (2009).
7. Bullett, D. W. *Structure and bonding in crystalline boron and B 12 C 3 Structure and bonding in crystalline boron*. *J. Phys. C: Solid State Phys* **15**, (1982).
8. Albert, B. & Hillebrecht, H. Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 8640–68 (2009).
9. Kobayashi, M., Higashi, I. & Takami, M. Fundamental Structure of Amorphous Boron. *J. Solid State Chem.* **133**, 211–214 (1997).
10. Yeh, C. L. & Kuo, K. K. Ignition and combustion of boron particles. *Prog. Energy Combust. Sci.* **22**, 511–541 (1996).
11. Ojha, P. K. & Karmakar, S. Boron for liquid fuel Engines-A review on synthesis, dispersion stability in liquid fuel, and combustion aspects. *Prog. Aerosp. Sci.* **100**, 18–45 (2018).
12. Sands, D. E. & Hoard, J. L. Rhombohedral elemental boron. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5582–5583 (1957).
13. Hughes, R. E. *et al.* The Structure of  $\beta$ -Rhombohedral Boron. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 361–362 (1963).
14. McCarty, L. V., Kasper, J. S., Horn, F. H., Decker, B. F. & Newkirk, A. E. A new crystalline modification of boron. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2592–2592 (1958).
15. Parakhonskiy, G., Dubrovinskaia, N., Dubrovinsky, L., Mondal, S. & van Smaalen, S. High pressure synthesis of single crystals of  $\alpha$ -boron. *J. Cryst. Growth* **321**, 162–166 (2011).
16. Wentorf, R. H. Boron: Another Form. *Science*. **147**, 49–50 (1965).
17. Oganov, A. R. *et al.* Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature* **457**, 863–867 (2009).
18. Zarechnaya, E. Y. *et al.* Superhard Semiconducting Optically Transparent High Pressure Phase of Boron. doi:10.1103/PhysRevLett.102.185501
19. Oganov, A. R., Solozhenko, V. L., Gatti, C., Kurakevych, O. O. & Le Godec, Y. The high-pressure phase of boron,  $\gamma$ -B28: Disputes and conclusions of 5 years after discovery. *J. Superhard Mater.* **33**, 363–379 (2011).

## Références

20. Laubengayer, A. W., Hurd, D. T., Newkirk, A. E. & Hoard, J. L. Boron. I. Preparation and Properties of Pure Crystalline Boron. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1924–1931 (1943).
21. Hoard, J. L., Hughes, R. E. & Sands, D. E. The Structure of Tetragonal Boron. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4507–4515 (1958).
22. Talley, C. P., La Placa, S., Post, B. A new polymorph of boron. *Acta Crystallogr.* **13**, 271–272 (1960).
23. Amberger, E. & Ploog, K. Bildung der gitter des reinen bors. *J. Less Common Met.* **23**, 21–31 (1971).
24. Will, G. & Ploog, K. Crystal structure of I-tetragonal boron. *Nature* **251**, 406–408 (1974).
25. Vlasse, M., Naslain, R., Kasper, J. S. & Ploog, K. Crystal structure of tetragonal boron related to  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub>. *J. Solid State Chem.* **28**, 289–301 (1979).
26. Ma, Y., Prewitt, C. T., Zou, G., Mao, H. & Hemley, R. J. High-pressure high-temperature X-ray diffraction of  $\beta$ -boron to 30 GPa. *Phys. Rev. B* **67**, 174116 (2003).
27. Ekimov, E. A. & Zibrov, I. P. High-pressure high-temperature synthesis and structure of  $\alpha$ -tetragonal boron. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, 055009 (2011).
28. Ekimov, E. A. *et al.* A new orthorhombic boron phase B51.5–52 obtained by dehydrogenation of “ $\alpha$ -tetragonal boron”. *J. Mater. Res.* **31**, 2773–2779 (2016).
29. Parakhonskiy, G., Dubrovinskaia, N., Bykova, E., Wirth, R. & Dubrovinsky, L. High pressure synthesis and investigation of single crystals of metastable boron phases. *High Press. Res.* **33**, 673–683 (2013).
30. Kurakevych, O. O. & Solozhenko, V. L. Crystal structure of dense pseudo-cubic boron allotrope, pc-B52, by powder X-ray diffraction. *J. Superhard Mater.* **35**, 60–63 (2013).
31. Shirai, K., Uemura, N. & Dekura, H. Structure and stability of pseudo-cubic tetragonal boron. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, (2017).
32. Mailhot, C., Grant, J. B. & McMahan, A. K. *High-pressure metallic phases of boron. Physical Review B* **42**, (1990).
33. Eremets, M. I., Struzhkin, V. V, Mao, H. & Hemley, R. J. Superconductivity in boron. *Science*. **293**, 272–4 (2001).
34. Chuvashova, I. *et al.* Nonicosahedral boron allotrope synthesized at high pressure and high temperature. *Phys. Rev. B* **95**, 180102 (2017).
35. Nieto Sanz, D., Loubeyre, P. & Mezouar, M. Equation of State and Pressure Induced Amorphization of Boron from X-Ray Measurements up to 100 GPa. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 24.
36. Slack, G. A., Hejna, C. I., Garbaskas, M. F. & Kasper, J. S. The crystal structure and density of  $\beta$ -rhombohedral boron. *J. Solid State Chem.* **76**, 52–63 (1988).
37. Ekimov, E. A., Zibrov, I. P. & Zoteev, A. V. Preparation of boron microcrystals via high-pressure, high-temperature pyrolysis of decaborane, B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. *Inorg. Mater.* **47**, 1194–1198 (2011).
38. von Schnering, H. G. *et al.* alpha-Gallium: An Alternative to the Boron Structure. *Acta Chem. Scand.* **45**, 870–872 (1991).

## Références

39. Solozhenko, V. L. & Kurakevych, O. O. Equilibrium p-T Phase Diagram of Boron: Experimental Study and Thermodynamic Analysis. *Sci. Rep.* **3**, 2351 (2013).
40. Qin, J. *et al.* Phase relations in boron at pressures up to 18 GPa and temperatures up to 2200 °C. *Phys. Rev. B* **85**, 014107 (2012).
41. Parakhonskiy, G., Dubrovinskaia, N., Bykova, E., Wirth, R. & Dubrovinsky, L. Experimental pressure-temperature phase diagram of boron: resolving the long-standing enigma. *Sci. Rep.* **1**, 96 (2011).
42. Masago, A., Shirai, K. & Katayama-Yoshida, H. Crystal stability of  $\alpha$ - and  $\beta$ -boron. *Phys. Rev. B.* **73**, 104102 (2006)
43. Michiel J. van Setten, Matthé A. Uijtewaal, Gilles A. de Wijs, A. & Robert A. de Groot. Thermodynamic Stability of Boron: The Role of Defects and Zero Point Motion. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2458-2465(2007).
44. Ogitsu, T. *et al.* Imperfect Crystal and Unusual Semiconductor: Boron, a Frustrated Element. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1903–1909 (2009).
45. An, Q., Reddy, K. M., Xie, K. Y., Hemker, K. J. & Goddard, W. A. New Ground-State Crystal Structure of Elemental Boron. *Phys. Rev. Lett.* **117**, 085501 (2016).
46. Shirai, K. Phase diagram of boron crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 05FA06 (2017).
47. Bundy, F. P. *et al.* The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon N. Y.* **34**, 141–153 (1996).
48. Kurakevych, O. O., Le Godec, Y., Hammouda, T. & Goujon, C. Comparison of solid-state crystallization of boron polymorphs at ambient and high pressures. *High Press. Res.* **32**, 30–38 (2012).
49. Terry T. Xu, *et al.* Crystalline Boron Nanoribbons: Synthesis and Characterization. *Nano Lett.* **4**, 5 (2004).
50. Zhang, Y. *et al.* Study of the growth of boron nanowires synthesized by laser ablation. *Chem. Phys. Lett.* **385**, 177–183 (2004).
51. Hayami, W. & Otani, S. Effect of surface energy on the growth of boron nanocrystals. *J. Phys. Conf. Ser.* **176**, 012017 (2009).
52. McHale, J. M., Auroux, A., Perrotta, A. J. & Navrotsky, A. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. *Science.* **277**, (1997).
53. Mannix, A. J. *et al.* Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. *Science (80-. ).* **350**, 1513–1516 (2015).
54. Piazza, Z. A. *et al.* Planar hexagonal B36 as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets. *Nat. Commun.* **5**, 3113 (2014).
55. Boustani, I. *Systematic ab initio investigation of bare boron clusters: Determination of the geometry and electronic structures of B<sub>n</sub> (n=2-14).* (1997).
56. Zhai, H.-J. *et al.* Observation of an all-boron fullerene. *Nat. Chem.* **6**, 727–731 (2014).
57. Akopov, G., Yeung, M. T. & Kaner, R. B. Rediscovering the Crystal Chemistry of Borides. *Adv. Mater.* 1604506 (2017). doi:10.1002/adma.201604506
58. Dean, J. A. (John A. & Lange, N. A. *Lange's handbook of chemistry.* (McGraw-Hill, 1992).



## Références

59. Wentorf, R. H. Synthesis of the Cubic Form of Boron Nitride. *J. Chem. Phys.* **34**, 809–812 (1961).
60. Loehman, R., Corral, E., Dumm, H. P., Kotula, P. & Tandon, R. *Ultra High Temperature Ceramics for Hypersonic Vehicle Applications*.
61. Vandenberg, J. H., Matthias, B. T., Corenzwit, E. & Barz, H. *Superconductivity of some binary and ternary transition-metal borides*. *Mat. Res. Bull* **10**, (Pergamon Press, Inc, 1975).
62. Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y. & Akimitsu, J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature* **410**, 63–64 (2001).
63. Mori, T. & Nishimura, T. Thermoelectric properties of homologous p- and n-type boron-rich borides. *J. Solid State Chem.* **179**, 2908–2915 (2006).
64. Greenwood, N. N., Parish, R. V. & Thornton, P. Metal borides. *Q. Rev. Chem. Soc.* **20**, 441 (1966).
65. Carenco, S., Portehault, D., Boissiere, C., Mezailles, N. & Sanchez, C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives. *Chem. Rev.* **113**, 7981–8065 (2013).
66. Petch, N. The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* (1953).
67. Brewer, J. R., Jacobberger, R. M., Diercks, D. R. & Cheung, C. L. Rare Earth Hexaboride Nanowires: General Synthetic Design and Analysis Using Atom Probe Tomography. *Chem. Mater.* **23**, 2606–2610 (2011).
68. Friedhoff, W., Milke, J Edgar & Binnewies, M. The Unexpected Formation of MB<sub>2</sub> Layers (M = Refractory Metal) on Metal Surfaces. (2011). doi:10.1002/ejic.201001064
69. Pol, V. G. *et al.* Dry Autoclaving for the Nanofabrication of Sulfi des, Selenides, Borides, Phosphides, Nitrides, Carbides, and Oxides. *Adv. Mater.* **23**, 1179-1190 (2011).
70. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
71. Stanley, D. R., Birchall, J. D., Hyland, J. N. K., Thomas, L. & Hodgetts, K. Carbothermal synthesis of binary (MX) and ternary (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>X) carbides, nitrides and borides from polymeric precursors. *J. Mater. Chem.* **2**, 149 (1992).
72. Su, K. & Sneddon, L. G. A polymer precursor route to metal borides. *Chem. Mater.* **5**, 1659–1668 (1993).
73. Seyferth, D., Bryson, N., Workman, D. P. & Sobon, C. A. Preceramic Polymers as “Reagents” in the Preparation of Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 2687–2689 (1991).
74. Yan, Y., Huang, Z., Dong, S. & Jiang, D. New Route to Synthesize Ultra-Fine Zirconium Diboride Powders Using Inorganic/Organic Hybrid Precursors. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 3585–3588 (2006).
75. Kanatzidis, M. G., Pöttgen, R. & Jeitschko, W. The Metal Flux: A Preparative Tool for the Exploration of Intermetallic Compounds. *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 6996–7023 (2005).
76. Jothi, P. R., Yubuta, K. & Fokwa, B. P. T. A Simple, General Synthetic Route toward Nanoscale Transition Metal Borides. *Adv. Mater.* 1704181 (2018).
77. Ma, J. *et al.* Reduction–boronation route to chromium boride (CrB) nanorods. *Chem. Phys. Lett.* **381**, 194–198 (2003).

78. Ma, J. *et al.* A simple inorganic-solvent-thermal route to nanocrystalline niobium diboride. *J. Alloys Compd.* **468**, 473–476 (2009).
79. Gu, Y., Qian, Y., Chen, L. & Zhou, F. A mild solvothermal route to nanocrystalline titanium diboride. *J. Alloys Compd.* **352**, 325–327 (2003).
80. Schaefer, Z. L., Ke, X., Schiffer, P. & Schaak, R. E. Direct Solution Synthesis, Reaction Pathway Studies, and Structural Characterization of Crystalline Ni<sub>3</sub>B Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **112**, 19846–19851 (2008).
81. Portehault, D. *et al.* A general solution route toward metal boride nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 3262–3265 (2011).
82. Gouget, G., Beaunier, P., Portehault, D. & Sanchez, C. New route toward nanosized crystalline metal borides with tuneable stoichiometry and variable morphologies. *Faraday Discuss.* **191**, 511–525 (2016).
83. Gouget, G. *et al.* In Situ Solid–Gas Reactivity of Nanoscaled Metal Borides from Molten Salt Synthesis. *Inorg. Chem.* **56**, 9225–9234 (2017).
84. Terlan, B. *et al.* Effect of Surface Properties on the Microstructure, Thermal, and Colloidal Stability of VB<sub>2</sub> Nanoparticles. *Chem. Mater.* **27**, 5106–5115 (2015).
85. Terlan, B. *et al.* A Size-Dependent Analysis of the Structural, Surface, Colloidal, and Thermal Properties of Ti<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> (x = 0.03–0.08) Nanoparticles. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3460–3468 (2016).
86. Hang, C.-L., Yang, L.-X., Wang, F., Xu, Y.-B. & Yi, C.-Y. Melt-assisted synthesis to lanthanum hexaboride nanoparticles and cubes. *Bull. Mater. Sci.* **40**, 1241–1245 (2017).
87. Ma, J.-L. *et al.* Synthesis of porous and metallic CoB nanosheets towards a highly efficient electrocatalyst for rechargeable Na–O<sub>2</sub> batteries †. *Energy Environ. Sci.* **11**, 2833 (2018).
88. Yu, Y., Wang, S., Li, W., Chen, H. & Chen, Z. Synthesis of single-crystalline lanthanum hexaboride nanocubes by a low temperature molten salt method. *Mater. Chem. Phys.* **207**, 325–329 (2018).
89. Yu, Y., Wang, S., Li, W. & Chen, Z. Low temperature synthesis of LaB<sub>6</sub> nanoparticles by a molten salt route. *Powder Technol.* **323**, 203–207 (2018).
90. Mattox, T. M., Agrawal, A. & Milliron, D. J. Low Temperature Synthesis and Surface Plasmon Resonance of Colloidal Lanthanum Hexaboride Nanocrystals. *Chem. Mater.* **27**, 6620–6624 (2015).
91. Groome, C., Roh, I., Mattox, T. M. & Urban, J. J. Effects of Size and Structural Defects on the Vibrational Properties of Lanthanum Hexaboride Nanocrystals. *ACS Omega* **2**, 2248–2254 (2017).
92. Moving the Plasmon of LaB<sub>6</sub> from IR to Near-IR via Eu-Doping. *Materials (Basel)*. **11**, 226 (2018).
93. Feng, B. *et al.* Experimental realization of two-dimensional boron sheets. *Nat. Chem.* **8**, 563–568 (2016).
94. Mannix, A. J. *et al.* Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. *Science (80-. )*. **350**, 1513–1516 (2015).

## Références

95. Feng, B. *et al.* Experimental realization of two-dimensional boron sheets. *Nat. Chem.* **8**, 563–568 (2016).
96. Zhong, Q. *et al.* Synthesis of borophene nanoribbons on Ag(110) surface. *Phys. Rev. Mater.* **1**, 021001 (2017).
97. Zhong, Q. *et al.* Metastable phases of 2D boron sheets on Ag (1 1 1). *J. Phys.: Condens. matter*, **29**, 095002 (2017).
98. Wu, R. *et al.* Large-area single-crystal sheets of borophene on Cu(111) surfaces. *Nat. Nanotechnol.* **14**, 44–49 (2019).
99. Kiraly, B. *et al.* Borophene Synthesis on Au(111). *ACS Nano* (2019).
100. Xu, J., Chang, Y., Gan, L., Ma, Y. & Zhai, T. Ultrathin Single-Crystalline Boron Nanosheets for Enhanced Electro-Optical Performances. *Adv. Sci. (Weinheim, Baden-Wurttemberg, Ger.)* **2**, 1500023 (2015).
101. Tai, G. *et al.* Synthesis of Atomically Thin Boron Films on Copper Foils. *Angew. Chemie* **127**, 15693–15697 (2015).
102. Li, H. *et al.* Scalable Production of Few-Layer Boron Sheets by Liquid-Phase Exfoliation and Their Superior Supercapacitive Performance. *ACS Nano* (2018).
103. Wu, J. Z., Yun, S. H., Dibos, A., Kim, D.-K. & Tidrow, M. Fabrication and characterization of boron-related nanowires. *Microelectronics J.* **34**, 463–470 (2003).
104. Meng, X. M., Hu, J. Q., Jiang, Y., Lee, C. S. & Lee, S. T. Boron nanowires synthesized by laser ablation at high temperature. *Chem. Phys. Lett.* **370**, 825–828 (2003).
105. Wang, Y. ., Cao, L. . & Duan, X. . Amorphous feather-like boron nanowires. *Chem. Phys. Lett.* **367**, 495–499 (2003).
106. Wang, Z. *et al.* Catalyst-free fabrication of single crystalline boron nanobelts by laser ablation. *Chem. Phys. Lett.* **368**, 663–667 (2003).
107. Wang, Y. Q. & Duan, X. F. Crystalline boron nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 272–274 (2003).
108. Yang, Q. *et al.* Aligned single crystal boron nanowires. *Chem. Phys. Lett.* **379**, 87–90 (2003).
109. Yun, S. H., Dibos, A., Wu, J. Z. & Kim, D.-K. Effect of quench on crystallinity and alignment of boron nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2892–2894 (2004).
110. Cao, L. M. *et al.* Nucleation and growth of feather-like boron nanowire nanojunctions. *Nanotechnology* **15**, 139–142 (2004).
111. Dragos Ciuparu,, Robert F. Klie, Yimei Zhu, and & Pfefferle, L. Synthesis of Pure Boron Single-Wall Nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* **108**, 13, 3967-3969(2004).
112. Terry T. Xu, *et al.* Crystalline Boron Nanoribbons: Synthesis and Characterization. *Nano Lett.* **4**, 5(2004).
113. Cao, L. M. *et al.* Well-Aligned Boron Nanowire Arrays. *Adv. Mater.* **13**, 1701–1704 (2001).
114. Kirihara, K. *et al.* Electrical transport of tetragonal boron nanobelts. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **23**, 2510 (2005).

115. Yun, S. H., Wu, J. Z., Dibos, A., Gao, X. & Karlsson, U. O. Growth of inclined boron nanowire bundle arrays in an oxide-assisted vapor-liquid-solid process. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 113109 (2005).
116. Kirihara, K. *et al.* Temperature dependence of electrical conductance in single-crystalline boron nanobelts. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 212101 (2005).
117. Kirihara, K. *et al.* Mg-doping experiment and electrical transport measurement of boron nanobelts. *J. Solid State Chem.* **179**, 2799–2804 (2006).
118. Yang, Q. *et al.* Morphology and diameter controllable synthesis of boron nanowires. *J. Mater. Sci.* **41**, 3547–3552 (2006).
119. Yun\*, S. H., and, J. Z. W., Dibos, A., Zou, X. & Karlsson, U. O. Self-Assembled Boron Nanowire Y-Junctions. (2006).
120. Yun, S. H., Dibos, A., Lee, H. S., Wu, J. Z. & Karlsson, U. O. Growth of boron nanojunctions. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5587–5589 (2006).
121. Yunpeng, G., Xu, Z. & Liu, R. Crystalline boron nanowires grown by magnetron sputtering. *Mater. Sci. Eng. A* **434**, 53–57 (2006).
122. Guo, L., Singh, R. N. & Kleebe, H.-J. Nucleation and Growth of Boron Nanowires on ZrB<sub>2</sub> Particles. *Chem. Vap. Depos.* **12**, 448–452 (2006).
123. Xu, T. T., Nicholls, A. W. & Ruoff, R. S. *Boron nanowires and novel tube-catalytic particle-wire hybrid boron nanostructures. NANO: Brief Reports and Reviews* **1**, (2006).
124. Wu, Y., Messer, B. & Yang, P. Superconducting MgB<sub>2</sub> Nanowires. *Adv. Mater.* **13**, 1487–1489 (2001).
125. Wang, X. *et al.* Single Crystalline Boron Nanocones: Electric Transport and Field Emission Properties\*\*. (2007).
126. Lai, S. H., Liu, S. C. & Lan, M. D. Fabrication of MgB<sub>2</sub> nanowire and its superconductivity. *J. Cryst. Growth* **304**, 460–463 (2007).
127. Ni, H. & Li, X. D. Synthesis, Structural and Mechanical Characterization of Amorphous and Crystalline Boron Nanobelts. *J. Nano Res.* **1**, 10–22 (2008).
128. Li, W. T., Boswell, R. & Fitz Gerald, J. D. Boron nanobelts grown under intensive ion bombardment. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **26**, L7 (2008).
129. Tian, J. *et al.* Boron nanowires for flexible electronics. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 122105 (2008).
130. Liu, F. *et al.* Fabrication of Vertically Aligned Single-Crystalline Boron Nanowire Arrays and Investigation of Their Field-Emission Behavior. *Adv. Mater.* **20**, 2609–2615 (2008).
131. Jash, P. & Trenary, M. Synthesis of crystalline boron nanoribbons and calcium hexaboride nanowires by low pressure chemical vapor deposition. *J. Phys. Conf. Ser.* **176**, 012011 (2009).
132. Tian, J. *et al.* Patterned boron nanowires and field emission properties. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 083101 (2009).
133. Chakrabarti, A. *et al.* Synthesis of Boron Nanorods by Smelting Non-Toxic Boron Oxide in Liquid Lithium. *J. Nanomater.* **2010**, 1–5 (2010).
134. Kirihara, K., Sasaki, T., Koshizaki, N. & Kimura, K. Seebeck Coefficient and Power Factor of Single-Crystalline Boron Nanobelts. *Appl. Phys. Express* **4**, 041201 (2011).

135. Zhang, Y. *et al.* Synthesis of crystalline boron nanowires by laser ablation. *Chem. Commun.* 2806–2807 (2002). doi:10.1039/b207449d
136. Hao, Z. *et al.* Influences of Si and Ni Catalysts on the Growth of Boron Nanowires. *Rare Metal Materials and Engineering* **41**, (2012).
137. Liu, F. *et al.* Growth of Large-Scale Boron Nanowire Patterns with Identical Base-Up Mode and In Situ Field Emission Studies of Individual Boron Nanowire. *Small* **10**, 685–693 (2014).
138. Patel, R. B., Chou, T. & Iqbal, Z. Synthesis of Boron Nanowires, Nanotubes, and Nanosheets. *J. Nanomater.* **2015**, 1–7 (2015).
139. Wang, Y. Q., Duan, X. F., Cao, L. M. & Wang, W. K. One-dimensional growth mechanism of amorphous boron nanowires. *Chem. Phys. Lett.* **359**, 273–277 (2002).
140. Carolyn Jones Otten, 1 *et al.* Crystalline Boron Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 17, 4564–4565 (2002).
141. Cao, L. M. *et al.* Template-catalyst-free growth of highly ordered boron nanowire arrays. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4226–4228 (2002).
142. Cao, L. *et al.* Synthesis of well-aligned boron nanowires and their structural stability under high pressure. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 11017–11021 (2002).
143. Cao, L. M. *et al.* Featherlike Boron Nanowires Arranged in Large-Scale Arrays with Multiple Nanojunctions. *Adv. Mater.* **14**, 1294–1297 (2002).
144. Tian, J. *et al.* One-dimensional boron nanostructures: Prediction, synthesis, characterizations, and applications. *Nanoscale* **2**, 1375 (2010).
145. Walton, N. I., Gao, Z., Eygeris, Y., Ghandehari, H. & Zharov, I. Synthesis of water dispersible boron core silica shell (B@SiO<sub>2</sub>) nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **20**, 112 (2018).
146. Van Devener, B., Perez, J. P. L., Jankovich, J. & Anderson, S. L. Oxide-Free, Catalyst-Coated, Fuel-Soluble, Air-Stable Boron Nanopowder as Combined Combustion Catalyst and High Energy Density Fuel. *Energy & Fuels* **23**, 6111–6120 (2009).
147. Van Devener, B., Perez, J. P. L. & Anderson, S. L. Air-stable, unoxidized, hydrocarbon-dispersible boron nanoparticles. *J. Mater. Res.* **24**, 3462–3464 (2009).
148. Jung, H. J., Sohn, Y., Sung, H. G., Hyun, H. S. & Shin, W. G. Physicochemical properties of ball milled boron particles: Dry vs. wet ball milling process. *Powder Technol.* **269**, 548–553 (2015).
149. Perez, J. P. L. *et al.* Binding of Alkenes and Ionic Liquids to B–H-Functionalized Boron Nanoparticles: Creation of Particles with Controlled Dispersibility and Minimal Surface Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 9991–10003 (2015).
150. Hosseini, S. G., Zarei, M. A., Toloti, S. J. H., Kardan, H. & Alavi, M. A. A facile synthesis of boron nanostructures and investigation of their catalytic activity for thermal decomposition of ammonium perchlorate particles. *J. Therm. Anal. Calorim.* **131**, 925–935 (2018).
151. Nersisyan, H. H. *et al.* Melt-assisted solid flame synthesis approach to amorphous boron nanoparticles. *Combust. Flame* **162**, 3316–3323 (2015).

152. Yoo, B. U., Nersisyan, H. H., Ryu, H. Y., Lee, J. S. & Lee, J. H. Structural and thermal properties of boron nanoparticles synthesized from  $B_2O_3 + 3Mg + kNaCl$  mixture. *Combust. Flame* **161**, 3222–3228 (2014).
153. Wang, J., Gu, Y., Li, Z., Wang, W. & Fu, Z. Synthesis of nano-sized amorphous boron powders through active dilution self-propagating high-temperature synthesis method. *Mater. Res. Bull.* **48**, 2018–2022 (2013).
154. Semnan, M. & Jalaly, M. Combustion synthesis of amorphous boron in a very-short-term magnesiothermic reduction. *Mater. Res. Express* **3**, 115018 (2016).
155. Seifolazadeh, A. & Mohammadi, S. Synthesis and characterization of nanoboron powders prepared with mechanochemical reaction between  $B_2O_3$  and Mg powders. *Bull. Mater. Sci.* **39**, 479–486 (2016).
156. Dou, Z., Zhang, T., He, J. & Huang, Y. Preparation of amorphous nano-boron powder with high activity by combustion synthesis. *J. Cent. South Univ.* **21**, 900–903 (2014).
157. Vignolo, M. *et al.* Nano-sized boron synthesis process towards the large scale production. *Chem. Eng. J.* **256**, 32–38 (2014).
158. JAIN, A. *et al.* Structural characterization of electrodeposited boron. *Bull. Mater. Sci.* **36**, 1323–1329 (2013).
159. Si, P. Z. *et al.* Amorphous boron nanoparticles and BN encapsulating boron nano-peanuts prepared by arc-decomposing diborane and nitriding. *J. Mater. Sci.* **38**, 689–692 (2003).
160. Bellott, B. J., Noh, W., Nuzzo, R. G. & Girolami, G. S. Nanoenergetic materials: boron nanoparticles from the pyrolysis of decaborane and their functionalisation. *Chem. Commun.* 3214 (2009).
161. Huo, K. F. *et al.* Chemical synthesis and characterization of boron/boron nitride core–shell nanostructures. *J. Mater. Res.* **18**, 1641–1645 (2003).
162. Johnston, H. L., Hersh, H. N. & Kerr, E. C. Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. The Heat Capacity of Pure Elementary Boron in Both Amorphous and Crystalline Conditions between 13 and 305°K. Some Free Energies of Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1112–1117 (1951).
163. Rohani, P., Kim, S. & Swihart, M. T. Boron Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogen Generation from Water. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1502550 (2016).
164. Casey, J. D. & Haggerty, J. S. Laser-induced vapour-phase syntheses of boron and titanium diboride powders. *J. Mater. Sci.* **22**, 737–744 (1987).
165. Zhou, S., Nozaki, T. & Pi, X. Boron nanocrystals as high-energy-density fuels. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **51**, 025305 (2018).
166. Shin, W. G., Calder, S., Ugurlu, O. & Girshick, S. L. Production and characterization of boron nanoparticles synthesized with a thermal plasma system. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 7187–7191 (2011).
167. Marzik, J. V. *et al.* Plasma synthesized doped B powders for  $MgB_2$  superconductors. *Phys. C Supercond. its Appl.* **423**, 83–88 (2005).
168. Zhijun, H. *et al.* Synthesis and Characterization of Nano-sized Boron Powder Prepared by Plasma Torch. *Plasma Sci. Technol.* **12**, 577–580 (2010).

## Références

169. Pickering, A. L., Mitterbauer, C., Browning, N. D., Kauzlarich, S. M. & Power, P. P. Room temperature synthesis of surface-functionalised boron nanoparticles. *Chem. Commun.* 580 (2007).
170. Zhu, Y. & Hosmane, N. S. Liquid-Phase Synthesis of Boron Isocyanates: Precursors to Boron Nanoparticles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 14888–14890 (2018).
171. Portehault, D., Gouget, G., Sanchez, C. & Gervais-Stary, C. Matériau nanostructuré de bore amorphe. (2015).
172. Sundermeyer, W. Fused Salts and Their Use as Reaction Media. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **4**, 222–238 (1965).
173. Kerridge, D. H. Recent advances in molten salts as reaction media. *Pure Appl. Chem.* **41**, 355–371 (1975).
174. Volkov, S. V. Chemical reactions in molten salts and their classification. *Chem. Soc. Rev.* **19**, 21 (1990).
175. Liu, X., Fechler, N. & Antonietti, M. Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 8237 (2013).
176. Kanatzidis, M. G. Discovery-Synthesis, Design, and Prediction of Chalcogenide Phases. *Inorg. Chem.* **56**, 3158–3173 (2017).
177. Mehrer, H. Diffusion in Solids under Pressure. *Defect Diffus. Forum* **309–310**, 91–112 (2011).
178. Mehrer, H. *Diffusion in Solids.* **155**, (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
179. Grosjean, R. *et al.* A high pressure pathway toward boron-based nanostructured solids. *Dalt. Trans.* (2018). doi:10.1039/c8dt00932e

# Chapitre I. Synthèse de matériaux nanostructurés riches en bore

---



## I.1. Mode opératoire

Le chapitre 1 décrit les avancées réalisées sur la synthèse de nanomatériaux très riches en bore, c'est-à-dire ne comportant pas d'éléments structuraux autres que l'atome de bore. Se basant sur une synthèse initialement développée en 2015 au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) dans la thèse Guillaume Gouget<sup>1,2</sup>, des nanoparticules amorphes riches en bore ont été synthétisées et étudiées.

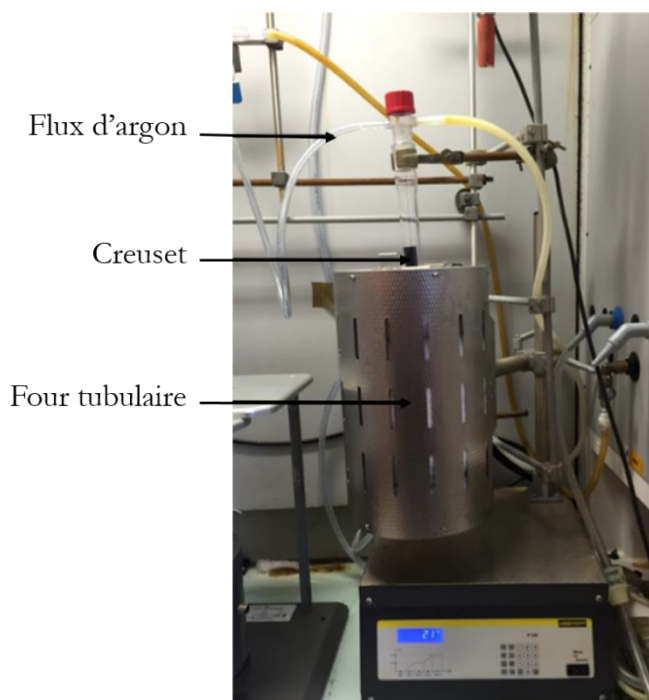
La première partie de ce chapitre présente la synthèse de ces nanoparticules et leur analyse. Beaucoup de travail restait à accomplir sur la compréhension de ce système, que ce soit en termes de structure ou de composition. La caractérisation des nanoparticules, amorphes, sensibles à l'air et composées d'éléments légers, est délicate. Leur réactivité inhabituelle nous a poussé à étudier leurs propriétés comme additifs dans les propergols pour la propulsion spatiale. Enfin, dans l'optique d'une mise à l'échelle industrielle de ce composé, une optimisation des conditions de synthèse a été réalisée.

Dans une seconde partie, la cristallisation sous haute pression et haute température de ces nanoparticules amorphes est étudiée. Ce travail qui avait commencé pendant mon stage de deuxième année de master et dans le cadre de la thèse de Rémi Grosjean<sup>3</sup> entre le LCMCP et l'Institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) a été poursuivi. Il est très intéressant d'étudier la cristallisation de nanoparticules amorphes riches en bore comme précurseurs de phases cristallines nanostructurées. En effet, comme mentionné en introduction, il est très difficile d'obtenir des matériaux riches en bore présentant de faibles dimensions en raison des hautes températures nécessaires à la cristallisation. D'une part, les particules obtenues ici sont une opportunité unique de synthétiser des nanoparticules cristallines de matériaux riches en bore. Enfin, c'est la première fois que l'influence de l'énergie de surface sur la cristallisation de ces phases peut être étudiée.

# I. Synthèse et étude d'un composé amorphe riche en bore

## I.1. Mode opératoire

Comme vu précédemment dans l'introduction, la synthèse colloïdale en sels fondus est une voie de synthèse extrêmement versatile permettant l'obtention de nombreux composés borés. Le montage expérimental est exposé en figure I.1.



**Figure I.1. Montage expérimental pour la synthèse en sels fondus.**

Ce montage doit répondre à quelques nécessités expérimentales :

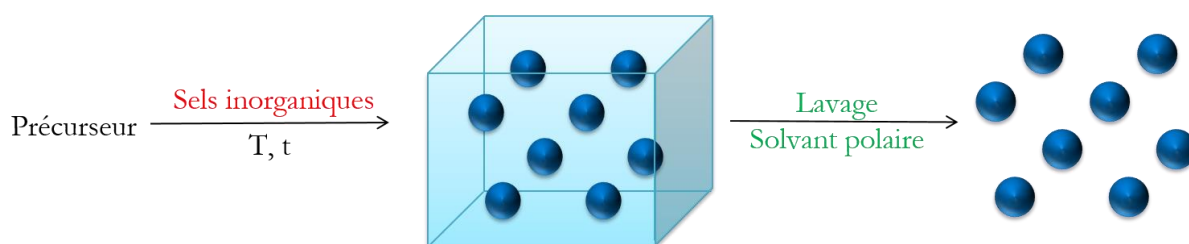
- ❖ La **gamme de température** accessible doit être entre 300 et 1000°C. C'est dans cette gamme de température que seront réalisées les synthèses colloïdales en sels fondus. Les rampes de température utilisées sont de 10 °C·min<sup>-1</sup> et les fours verticaux utilisés permettent un chauffage homogène du milieu réactionnel sur une hauteur d'environ 5 centimètres.
- ❖ La synthèse se fait sous **atmosphère contrôlée**. Le milieu réactionnel est placé dans un tube de quartz relié à une rampe de Schlenk. On a vu en introduction que le bore formait des composés très stables avec l'oxygène (oxydes de bore) et l'azote (nitrure de bore). Le gaz inerte utilisé dans les synthèses est donc l'argon.
- ❖ Le confinement du milieu réactionnel doit s'effectuer dans un environnement inerte. Le bore étant très sensible à l'oxydation, le contact direct du milieu réactionnel avec le tube de quartz entraînerait une oxydation du bore au cours de la synthèse. De plus, les cations alcalins étant des fondants du quartz, le contact direct entre le milieu sels fondus et le tube de quartz entraînerait une destruction de celui-ci. Un creuset en oxyde (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par exemple) présenterait lui aussi l'inconvénient d'oxyder le bore. Trois **creusets** ont donc été utilisés au cours de cette thèse : carbone vitreux, nitrure de bore hexagonal et molybdène.

En raison de la sensibilité du bore à l'oxydation, tous les précurseurs utilisés sont stockés en boîte à gants. Au cours d'une synthèse, ces précurseurs solides, sels inorganiques solvants et précurseurs moléculaires ou ioniques, sont broyés sous atmosphère inerte dans un broyeur à bille puis transvasés en boîtes à gants dans un creuset, lui-même introduit dans un tube de quartz. Les sels inorganiques sont des halogénures d'alcalins, pouvant être mélangés ou non sous forme de mélange eutectique. Les températures de fusion des différents solvants sont données dans le Tableau I.1. Les pressions de vapeur saturante des différents sels sont assez faibles jusqu'à 1000 °C, ce qui permet de travailler à pression atmosphérique.

**Tableau I.1. Température de fusion des sels inorganiques utilisés comme solvants.**

Sels	LiI	NaI	KI	LiI/KI	LiCl	NaCl	KCl	LiCl/KCl
T <sub>fus</sub> (°C)	469	660	686	285	613	801	790	353

Le mélange est ensuite chauffé dans un four tubulaire vertical sous atmosphère inerte. A la température de fusion du solvant, le milieu devient liquide et les précurseurs ioniques ou moléculaires (généralement NaBH<sub>4</sub> pour le bore) sont dissous. Lors de la synthèse de borures métalliques développée au sein de notre équipe et discutée en introduction, un précurseur métallique, comme un chlorure est ajouté. Ce n'est pas le cas dans les synthèses décrites dans ce manuscrit. Après dissolution, il s'ensuit une étape de **nucléation** de nanoparticules puis de **croissance**. Après refroidissement du milieu réactionnel, les sels fondus se solidifient en un bloc, emprisonnant les nanoparticules. Le sel est alors éliminé au cours de **lavages** à l'aide d'un solvant polaire (eau ou méthanol) et les particules récupérées par centrifugation (Figure I.2).

**Figure I.2. Schéma de principe de la synthèse en sels fondus.**

Les nanoparticules obtenues sont alors caractérisées, **sous atmosphère inerte**, par de nombreuses techniques de routine au laboratoire :

- La **composition chimique** globale des matériaux est mesurée par analyse dispersive en énergie (EDX) sur un microscope électronique à balayage (MEB) en routine au laboratoire mais nous verrons dans la partie I.3. qu'une attention toute particulière a été apportée pour une mesure précise de la composition globale des matériaux.

- La **structure cristallographique** des matériaux obtenus est sondée par diffraction des rayons X (DRX). Lorsque les nanoparticules sont cristallines, il est possible de réaliser de la haute résolution en microscopie électronique (TEM) pour obtenir les faces exposées.

- La nanostructure, **morphologie** et **taille des nanoparticules** sont examinées par TEM. En parallèle, la surface spécifique du matériau est mesurée par adsorption d'azote traitée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

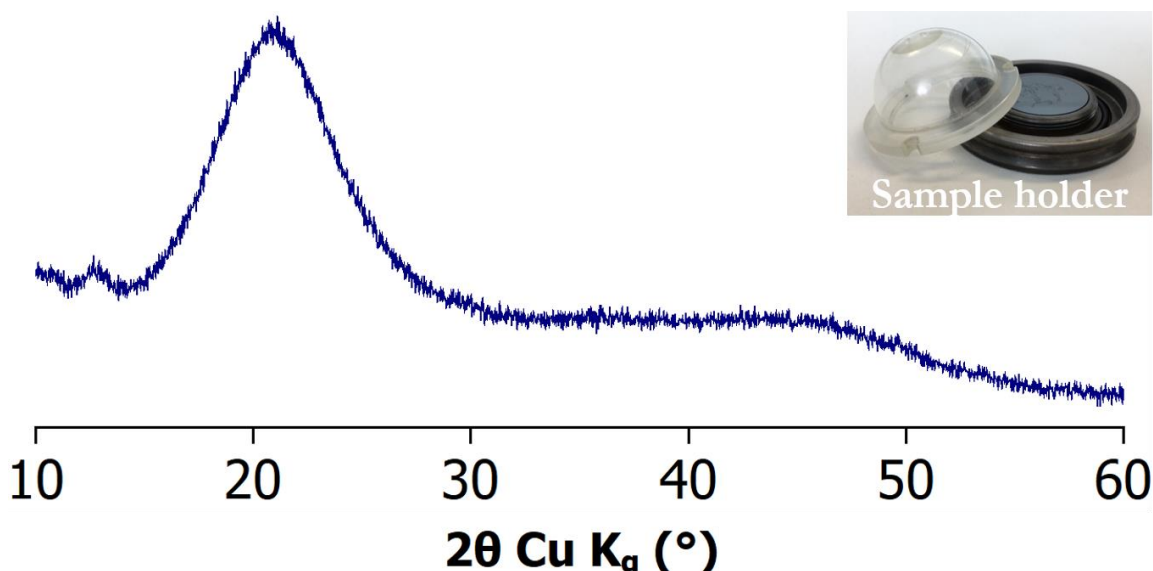
- La **structure locale** du matériau est sondée par différentes méthodes. Les liaisons chimiques au sein du matériau sont observées par spectroscopie infrarouge (IR) et Raman. La résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN) est utilisée notamment pour sonder l'environnement local du <sup>11</sup>B mais aussi des noyaux comme le <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li et <sup>23</sup>Na. Les expériences sont réalisées en rotation à l'angle magique entre 10 et 20 kHz.

## I.2. Synthèse de nanoparticules amorphes riches en bore

## I.2.1. Synthèse en creuset carbone

La synthèse classique brevetée au laboratoire<sup>1</sup> est détaillée en Annexe II. Elle met en jeu la décomposition de 600 mg de  $\text{NaBH}_4$  dans 5 grammes de mélange eutectique LiI/KI. On peut remarquer que la concentration en précurseur est relativement élevée ( $8,86 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par rapport à une synthèse colloïdale classique dans l'eau ou en solvant organique. Lors de la montée en température, le mélange fond à la température de fusion de l'eutectique et s'ensuit la décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et la formation de nanoparticules. Cette décomposition se manifeste par un dégagement de  $\text{H}_2$  gazeux aux alentours de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le chauffage est maintenu à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant une heure dans un creuset en carbone vitreux sous atmosphère inerte. Après refroidissement du milieu réactionnel, un bloc solide emprisonnant des nanoparticules est obtenu. Le solide est lavé au méthanol sous air pour éliminer les sels d'halogénures alcalins puis séché sous vide à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant deux heures et stocké sous atmosphère inerte en boîte à gants. Tous les protocoles de synthèse rencontrés dans ce manuscrit sont recensés dans l'annexe II.

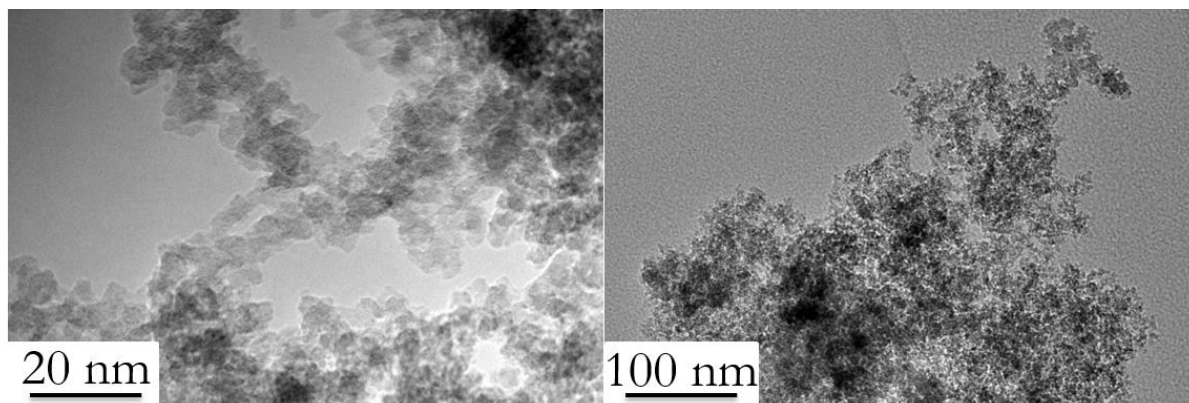
Le diagramme de diffraction des rayons X présenté à la Figure I.3 montre que la poudre est amorphe, ce qui est également confirmé par l'absence de diffraction électronique en TEM.



**Figure I.3. Diagramme de DRX de la poudre obtenue par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans le mélange LiI/KI à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . La photo en insert montre le porte-échantillon permettant de réaliser la DRX sous atmosphère inerte et à l'origine des pics larges aux alentours de 12 et 20 degrés.**

Les images TEM (Figure I.4) montrent que ce matériau est nanostructuré : il est constitué de nanoparticules agrégées d'environ 5,5 nm de diamètre (moyenne réalisée sur 150 particules). La surface spécifique évaluée par adsorption d'azote et analyse BET donne une surface exposée de  $860 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . A notre connaissance, il n'y a pas de mesure de surface spécifique de nanoparticules de bore dans la littérature. La pycnométrie à hélium donne pour ce matériau une densité d'environ  $1,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  qui est deux fois plus faible que celles de tous les allotropes du bore, comme évoqué dans l'introduction. Cette faible densité peut s'expliquer par la nature amorphe du matériau.

## I.2. Synthèse de nanoparticules amorphes riches en bore



**Figure I.4. Images TEM des nanoparticules obtenues après décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans un mélange eutectique LiI/KI à 800 °C pendant 1h en creuset carbone.**

La composition de ce matériau mesurée par EDX est résumée au Tableau I.2. Les nanoparticules sont majoritairement composées de bore et le lavage au méthanol a permis d'éliminer la majorité des sels d'halogénures alcalins. En revanche, il faut garder à l'esprit que l'oxygène et le carbone ne sont pas dosés par EDX. Ces deux éléments sont en effet légers et toujours présents comme contaminants. De plus, afin de rendre les échantillons conducteurs et donc d'éviter les effets de charge, une couche de carbone conducteur est déposée sur les échantillons qui rend impossible toute estimation même grossière de la quantité de carbone. Enfin, notons que l'EDX n'est pas une technique très précise pour le bore, élément léger. Des mesures préliminaires au laboratoire ont cependant montré la cohérence des résultats avec l'ICP.

**Tableau I.2. Composition des nanoparticules obtenues après décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans un mélange eutectique LiI/KI à 800 °C pendant 1h en creuset carbone mesurée par EDX.**

B	Na	K	I
97 %	1 %	2 %	< 0,2%

La présence de carbone est suspectée au sein du matériau. En effet, après synthèse, le contact du creuset laisse des traces noires sur les gants pouvant correspondre à un effritement du carbone vitreux après une exposition à haute température au milieu réactionnel. La spectroscopie Raman confirme cette suspicion : la Figure I.5 montre la présence de bandes de vibration caractéristiques du carbone vitreux. Il est difficile d'indexer les bandes supplémentaires obtenus à 480, 580, 745, 885 et 1080  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent correspondre à des vibrations caractéristiques des octaèdres  $\text{B}_6^4$  ou des icosaèdres  $\text{B}_{12}^5$  par exemple.

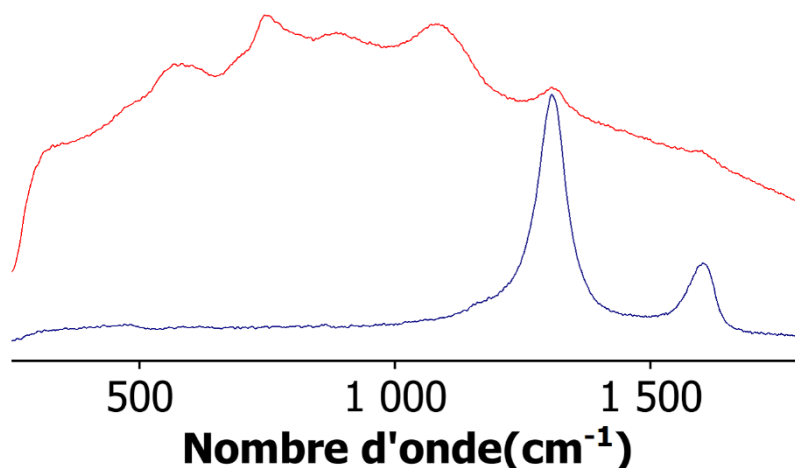


Figure I.5. Spectres Raman des nanoparticules obtenues après décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans un mélange eutectique LiI/KI à  $800^\circ\text{C}$  pendant 1h (en rouge) et de carbone vitreux issu de chutes d'anciens creusets utilisés lors de la synthèse (en bleu).

La RMN du bore  $^{11}\text{B}$  est réalisée à différentes étapes de la synthèse afin de sonder l'environnement local du bore. Un premier spectre RMN avant lavage a été mesuré lorsque les particules sont encore emprisonnées dans le bloc de sel (Figure I.6). Il montre un signal large à environ 0 ppm, pouvant être modélisé par une courbe gaussienne, dû aux atomes de bore au sein des nanoparticules amorphes qui voient une multitude d'environnements locaux différents. Aucune contribution d'atomes de bore liés à l'oxygène n'est observée.

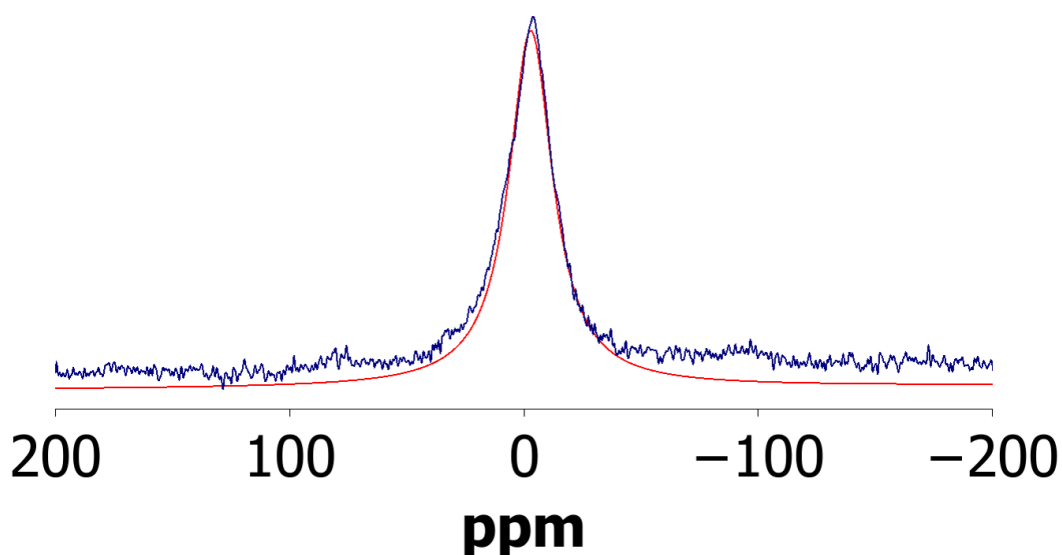


Figure I.6. Spectre RMN  $^{11}\text{B}$  des nanoparticules obtenues après décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans un mélange eutectique LiI/KI à  $800^\circ\text{C}$  pendant 1h emprisonnées dans un bloc de LiI/KI (en bleu). Modélisation de ce spectre par une gaussienne (en rouge).

Après quatre lavages au méthanol sous air, le spectre RMN  $^{11}\text{B}$  des nanoparticules isolées montre plusieurs contributions correspondant à différents environnements locaux (Figure I.7) : le pic large correspondant à celui observé après lavage, puis des pics fins à 2 et 19 ppm correspondant aux environnements  $\text{BO}_4$  et  $\text{BO}_3$  respectivement. Un atome de bore au centre de la particule voit *a priori* presque uniquement des atomes de bore puisque les alcalins ne représentent que 3% de la composition totale du matériau. Les environnements possibles restent cependant multiples en raison de la nature amorphe des nanoparticules. Synthétisé sous atmosphère inerte, le bore n'a pas

## I.2. Synthèse de nanoparticules amorphes riches en bore

été exposé à l'oxygène au cours de la synthèse avant le lavage au méthanol. Les environnements de type oxyde sont donc issus de l'exposition à l'air lors de cette dernière étape de lavage. Dans ce cas, l'oxygène est très probablement localisé en surface des particules. La modélisation du spectre RMN a donc été réalisée comme suit :

- La contribution des atomes de bore dans le matériau amorphe a été modélisée par une gaussienne large représentant les multiples environnements locaux possibles. Le centre de cette gaussienne est repéré par un disque noir sur la Figure I.7.

- La contribution des atomes de bore oxydés a été modélisée en s'appuyant sur le spectre RMN de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figure I.7 spectre noir). En effet, comme mentionné dans l'introduction, cet oxyde présente des atomes de bore en environnement trigonal plan et tétraédrique, qui sont les environnements classiques du bore oxydé. La modélisation au préalable du spectre RMN  $^{11}\text{B}$  de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  permet de fixer les paramètres (positions des pics,  $C_Q = 2,6$  MHz et  $\eta_Q = 0,12$  pour la contribution trigonale) des deux pics d'oxyde. Seule l'amplitude de ces contributions est ajustée au cours de la modélisation. Les contributions des atomes de bores oxydés trigonaux plans et tétraédriques sont repérées respectivement par un triangle et un carré sur la Figure I.7.

- Un pic aux alentours de 30 ppm qui pourrait être dû à la contribution des atomes de bore lié à des atomes de carbone a été modélisé par une gaussienne repérée par une étoile sur la Figure I.7. Cette valeur de déplacement chimique est en accord avec la littérature pour les carbures de bore<sup>6</sup>.

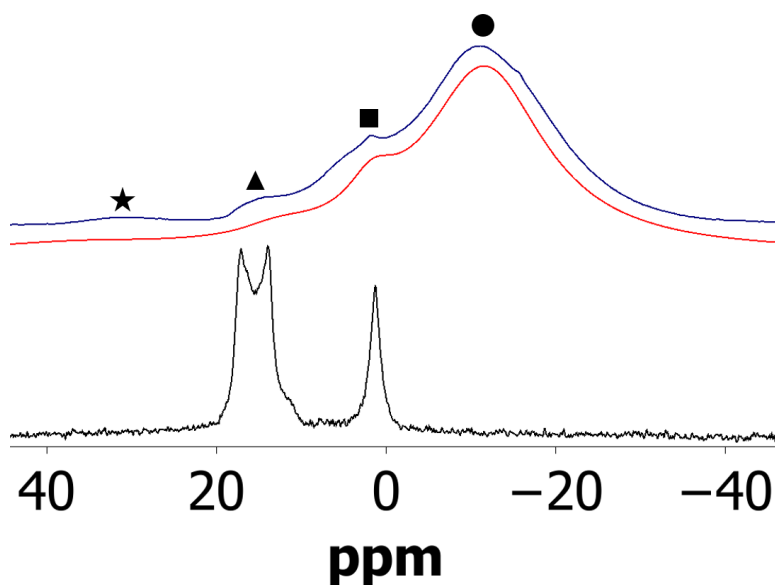


Figure I.7. Spectre RMN  $^{11}\text{B}$  des nanoparticules obtenues après décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans un mélange eutectique LiI/KI à 800 °C pendant 1h en creuset carbone et lavé au méthanol (bleu). Modélisation de ce spectre par une gaussienne (en rouge). Spectre RMN  $^{11}\text{B}$  de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (noir). Le pic relatif à un atome de bore en environnement trigonal  $\text{BO}_3$  est repéré par un triangle, celui relatif au bore en environnement tétraédrique  $\text{BO}_4$  par un carré, le bore en environnement carboné est repéré par une étoile et le centre de la gaussienne par un disque.

## I.2. Synthèse de nanoparticules amorphes riches en bore

Après modélisation, on obtient la courbe rouge présentée à la Figure I.7. Cette courbe est en bon accord avec le spectre expérimental bleu. On peut calculer la contribution de chaque composante au spectre total (Tableau I.3).

**Tableau I.3. Caractéristiques des différentes composantes obtenues lors de l'ajustement du spectre RMN  $^{11}\text{B}$  des nanoparticules obtenues après décomposition de  $\text{NaBH}_4$  en creuset carbone**

	B-B amorphe	B-O trigonal	B-O tétraédrique	B-C
Déplacement (ppm)	-12,1	18,6 (fixé)	1,6 (fixé)	38,9
Pourcentage (%)	79	1	17	3

Sur la base de ces contributions, on peut faire l'hypothèse que les nanoparticules sont composées d'un cœur de bore amorphe non oxydé et d'une couche d'oxyde représentant environ 18 % des atomes de bore. Trois pourcents des atomes de bore du matériau sont liés à du carbone provenant du méthanol de lavage. Ce carbone ne provient pas du creuset en carbone vitreux, le pic à 39 ppm étant absent avant lavage au méthanol. Nous reviendrons sur la présence de ce carbone en détail dans la partie I.3.1, mais on peut d'ores et déjà supposé qu'il provient du méthanol introduit lors du lavage. 18 % de bore oxydé est un chiffre qui peut paraître élevé, mais il doit être mis en perspective avec la grande surface spécifique exposée par ce matériau nanostructuré. Faisons un rapide calcul du pourcentage d'atomes de bore exposé à la surface d'une nanoparticule de 5,5 nm de diamètre :

- Avec une densité de  $1,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , le nombre d'atomes de bore dans une nanoparticule composée uniquement de bore est de 51618.

- On peut supposer que la densité d'atomes au sein de la nanoparticule est uniforme et donc que la particule est formée de couche successives d'atomes de bore. Dans les particules compactes, le nombre d'atomes à la couche  $n$  est de  $10n^2 + 2$ . On a donc environ 25 couches d'atomes au sein d'une nanoparticule de bore de 5,5 nm de diamètre.

- Il faut maintenant définir ce qu'on appelle les atomes de surface de la nanoparticule. Si on prend les atomes de la dernière couche  $n = 25$ , 13 % des atomes de bore sont des atomes de surface. Si on définit les atomes de surface comme étant les deux dernières couches, on obtient 28 % d'atomes en surface. Ainsi, la teneur de 18 % en bore oxydé est bornée par ces deux valeurs et donc en accord avec une oxydation localisée en surface et un cœur non oxydé (79 % des atomes de bore).

Après ces analyses, on peut conclure sur la nature du matériau : il est composé de nanoparticules amorphes d'environ 5,5 nm de diamètre, composée majoritairement de bore avec comme impureté des cations alcalins et du carbone vitreux dont la quantité reste inconnue. En surface, le bore est lié à de l'oxygène provenant du lavage au méthanol réalisé sous air. En plus de ces nanoparticules, du carbone vitreux provenant du creuset est présent au sein du matériau. Un schéma d'une nanoparticule type est présenté dans l'encart bilan.

Ce matériau possède une réactivité inhabituelle vis-à-vis des oxydants comme nous le verrons à la partie I.4, ce qui a motivé un projet de maturation financé par la Société d'Accélération

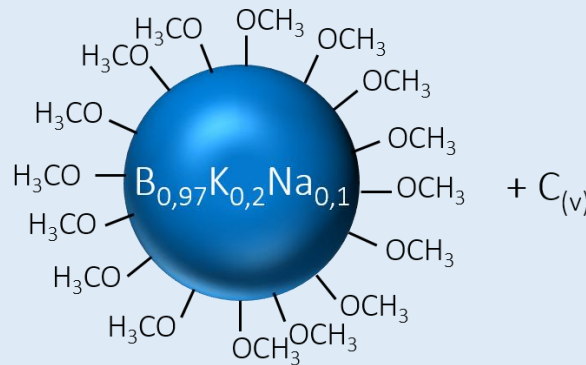


## I.2. Synthèse de nanoparticules amorphes riches en bore

du Transfert des Technologies (SATI) Lutech. Dans le cadre de ce projet, une mise à l'échelle du matériau a été réalisée.

### Bilan :

- La synthèse colloïdale en sels fondus par décomposition du précurseur moléculaire  $\text{NaBH}_4$  conduit à des nanoparticules.
- Ces nanoparticules sont amorphes, riches en bore et présentent une grande surface spécifique.
- Le cœur de ces nanoparticules est composé de bore non oxydé et ces particules sont entourées de ligands probablement méthanolate. Les atomes de bore en surface peuvent aussi présenter une terminaison B-OH.
- Des impuretés subsistent : du carbone vitreux et un faible pourcentage d'alcalins



### I.2.2. Mise à l'échelle de la synthèse

#### I.2.2.A. Optimisation des conditions de synthèse

En raison de ses propriétés hypergoliques présentées plus loin la partie I.4, une mise à l'échelle de cette synthèse a été envisagée. Nous avons donc changé les paramètres de la synthèse dans le but de la rendre plus économique :

- le creuset en carbone vitreux, extrêmement coûteux a été remplacé par un creuset en molybdène métallique.

- le mélange eutectique LiI/KI a été remplacé par l'iodure de sodium NaI, moins cher et surtout moins hygroscopique. Cette propriété permet un stockage du solvant à l'état de poudre à l'extérieur d'une boîte à gants tout en limitant l'oxydation des particules lors de la synthèse sous argon. L'iodure de sodium a de plus l'avantage d'avoir une pression de vapeur saturante faible, ce qui évite la perte de sel par évaporation.

- différents solvants de lavage ont été envisagés : le méthanol (qui peut être recyclé par distillation dans l'industrie) et de l'eau désoxygénée pour éviter l'oxydation totale du matériau. L'eau est désoxygénée par bullage et saturation à l'argon.

## I.2. Synthèse de nanoparticules amorphes riches en bore

En premier lieu, des synthèses en carbone vitreux en présence de pièces en molybdène ont été réalisées : aucune trace de molybdène n'a été observée dans la poudre obtenue après synthèse. En revanche, les pièces de molybdène perdent leur éclat métallique en raison d'une boruration de la surface confirmée par DRX. Cette boruration rend le creuset inerte vis-à-vis des synthèses ultérieures en sels fondus et évite la contamination de l'échantillon.

Dans un second temps, des synthèses ont été réalisées en creuset molybdène avec les mêmes quantités qu'en creuset carbone vitreux pour optimiser les conditions de synthèse. La concentration molaire en précurseur a été choisie constante (soit 5,1 grammes de NaI au lieu de 5 grammes de mélange eutectique LiI/KI), de façon à fixer la concentration molaire à  $8,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Deux paramètres clés de la synthèse ont été étudiés : le temps de chauffage et la température. Trois temps de chauffage différents ont été envisagés (1, 2 et 4 heures) ainsi que deux températures (900 et 1000 °C). La détermination des paramètres optimaux de synthèse est basée sur les résultats des analyses de composition (EDX), d'état d'oxydation (RMN), de la nanostructure (TEM) et de la surface spécifique (BET). Cette étude a permis de déterminer les conditions de synthèse idéales : deux heures de chauffage à 900 °C suivis de dix lavages successifs au méthanol. L'analyse EDX donne une composition  $\text{Na}_{0,04}\text{B}_{0,96}$ . Aucune présence de molybdène n'a été observée. Le matériau est alors amorphe, nanostructuré et présente une surface spécifique d'environ  $700 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

On observe une disparition totale du signal Raman caractéristique du carbone vitreux lorsque les synthèses sont réalisées dans un creuset en molybdène (Figure I.9). En revanche, les mêmes pics caractéristiques apparaissent à 320, 550, 745, 885 et 1080  $\text{cm}^{-1}$ , que ce soit en creuset carbone vitreux ou molybdène. On peut donc supposer que la nature du creuset influence peu la structure locale du bore et que les nanoparticules obtenues dans la partie I.2. sont mélangées avec du carbone vitreux. Ce carbone provenant du creuset ne semble donc pas intimement lié au bore.

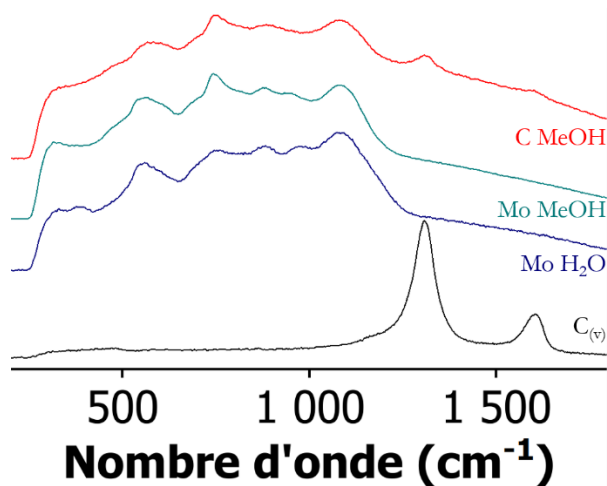


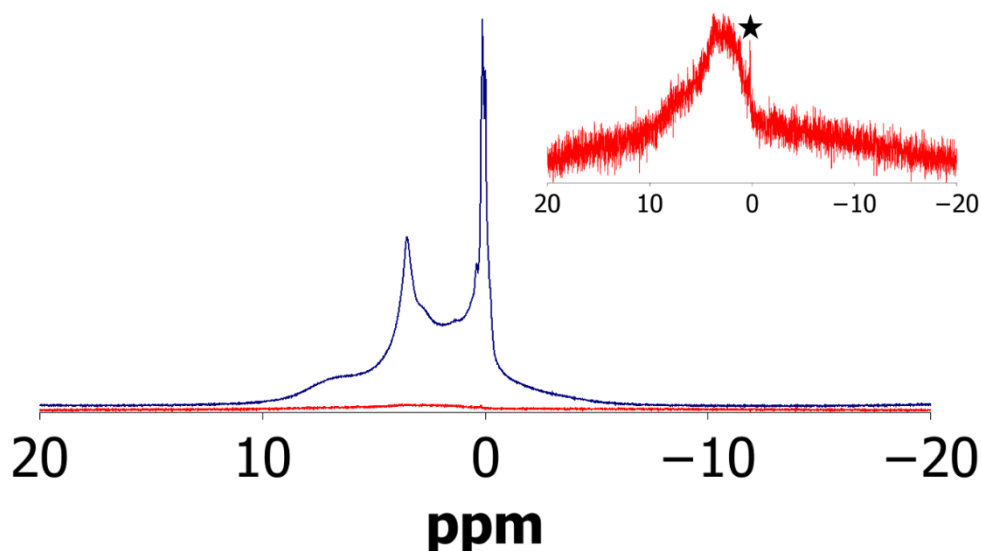
Figure I.9. Spectres Raman des nanoparticules synthétisées dans un creuset en carbone vitreux lavées à l'eau dégazée (en rouge) et dans un creuset en molybdène lavées au méthanol (en vert) et à l'eau (en bleu). Le spectre Raman du carbone vitreux est montré ici comme référence (en noir).

Une attention toute particulière a été portée aux conditions de lavages. En premier lieu, le nombre de lavages au méthanol a été porté de quatre à dix. En effet, la conductimétrie des surnageants n'évolue guère après dix lavages, ce qui laisse penser que les ions sodium ne sont plus

## I.2. Synthèse de nanoparticules amorphes riches en bore

éliminés. La présence de solvant restant à la surface des particules a été étudiée par RMN du proton  $^1\text{H}$ .

D'après les spectres RMN  $^1\text{H}$  (Figure I.10), une quantité très faible de protons est présente dans l'échantillon après 24 heures de séchage sous vide ( $10^{-3}$  mbar) à  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Le spectre en rouge montre le signal du rotor et un pic fin aux alentours de  $0\text{ ppm}$  indexé par une étoile dans l'encart qui correspond probablement aux rares molécules de méthanol présentes encore en surface des nanoparticules. On a donc eu évaporation des molécules de méthanol présentes en surface des nanoparticules. Une décomposition des ligands méthanolate avec une libération de dihydrogène ( $2\text{H}_3\text{C-O-B} \rightarrow 2 \text{« B-O-C »} + 3\text{H}_2$ ) est aussi envisageable.



**Figure I.10. Spectres RMN  $^1\text{H}$  des nanoparticules obtenues après décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans  $\text{NaI}$  à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2h. Le spectre en bleu a été réalisé avant séchage sous vide et le spectre en rouge après séchage sous vide pendant 24 heures à  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .**

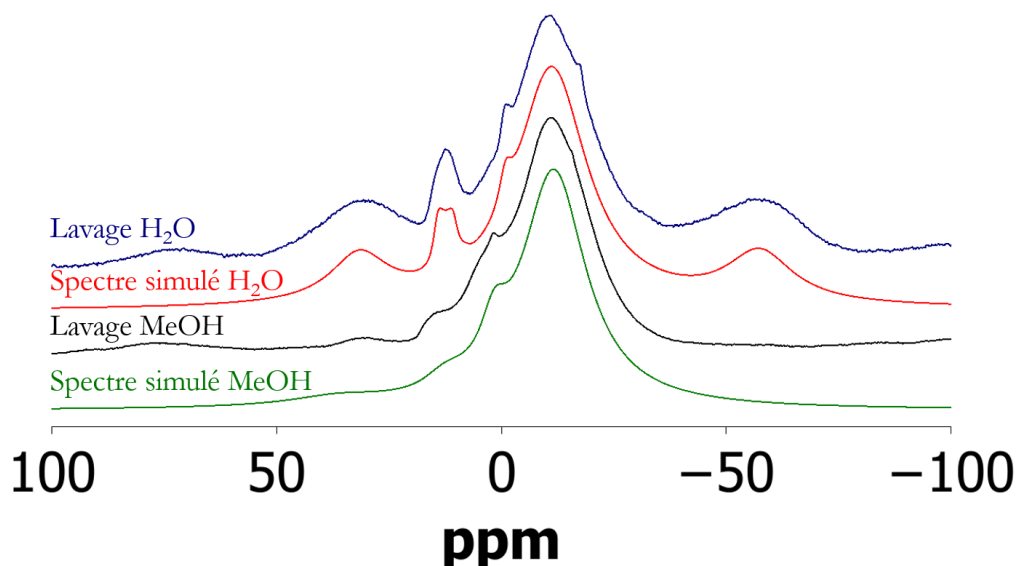
Enfin, des tests de lavage à l'eau dégazée ont été réalisés. Le lavage a lieu sur une rampe Schlenk à laquelle sont connectés les tubes de centrifugation. L'introduction du solvant de lavage et son retrait sont effectués grâce à une seringue. Les tubes en cours de centrifugation sont uniquement sous atmosphère statique d'argon. On remarque que les suspensions colloïdales obtenues sont plus stables que celles obtenues par lavage au méthanol et nécessitent un temps de centrifugation plus long.

Les compositions des nanoparticules obtenues par synthèse en creuset carbone et molybdène et lavées au méthanol et à l'eau sont présentées au Tableau I.4. Bien que riches en bore, il faut s'assurer que les nanoparticules ne sont pas oxydées lors des synthèses en creuset molybdène.

**Tableau I.4. Composition mesurée par EDX des nanoparticules de bore synthétisées par synthèse colloïdale en sels fondus**

Creuset	Solvant	Lavage	Séchage	Composition
C	LiI/KI	MeOH	60 °C, 2h	$B_{0,97}Na_{0,01}K_{0,02} + C_{(v)}$
C	LiI/KI	H <sub>2</sub> O	150 °C, 24h	$B_{0,88}Na_{0,04}K_{0,08} + C_{(v)}$
Mo	NaI	MeOH	150 °C	$B_{0,94}Na_{0,06}$
Mo	NaI	H <sub>2</sub> O	150 °C	$B_{0,93}Na_{0,07}$

La RMN <sup>11</sup>B (Figure I.11) montre que l'oxydation du matériau est limitée malgré l'utilisation de l'eau, solvant plus oxydant que le méthanol. En effet, on a toujours comme signal principal une gaussienne caractéristique du bore amorphe non oxydé. Les signaux caractéristiques des environnements BO<sub>3</sub> (18 ppm) et BO<sub>4</sub> (2 ppm) n'évoluent pas de façon significative.



**Figure I.11. Spectre RMN <sup>11</sup>B de nanoparticules obtenues après décomposition de NaBH<sub>4</sub> dans NaI à 900 °C pendant 2h, lavées à l'eau désoxygénée (en bleu) ou au méthanol (en noir) puis séchées. Simulations des spectres RMN des particules lavées à l'eau (en rouge) et au méthanol (en vert).**

La simulation du spectre RMN <sup>11</sup>B pour la poudre lavée à l'eau est compliquée en raison des bandes de rotation aux alentours de 30 et -60 ppm qui empêchent une déconvolution simple des pics. La même analyse que dans la partie I.2.1. peut être réalisée à ceci près qu'on modélise les bandes de rotations par des gaussiennes et qu'on ne prend pas en compte le pic à 30 ppm attribué aux liaisons B-C qui représentaient 3 % de la somme totale des aires et qui n'apparaît pas ici. On obtient les résultats résumés au Tableau I.5. Les nanoparticules obtenues sont oxydées à environ 10 % ce qui est cohérent avec une oxydation de surface et en accord avec les données obtenues pour la synthèse initiale dans LiI/KI (Tableau I.3).

**Tableau I.5. Différentes contributions obtenues lors de la simulation du spectre RMN  $^{11}\text{B}$  des nanoparticules obtenues après décomposition à 900 °C dans NaI de  $\text{NaBH}_4$  en creuset molybdène et lavée à l'eau désoxygénée puis séchées à 150 °C sous vide pendant 24 heures.**

	B-B amorphe	B-O trigonal	B-O tétraédrique	Bande de rotation	Bande de rotation
Déplacement (ppm)	-11,2	4,3	- 0,9	31,6	-57,5
Pourcentage (%)	69	4,3	1,8	11	13,6
Pourcentage corrigé (%)	92	6	2	-	-

Après optimisation des conditions de synthèse, on obtient des nanoparticules de bore amorphe, ne présentant plus de ligands carbonés en surface et développant une surface spécifique de  $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Le taux d'oxydation est sensiblement le même entre lavage à l'eau dégazée et méthanol et le carbone vitreux a bien été éliminé.

### Bilan :

- Le carbone vitreux a été éliminé des particules en utilisant un creuset en molybdène
- Les ligands présents à la surface des particules peuvent être éliminés par un traitement adapté : chauffage à 150 °C sous vide pendant 24 heures.
- Les conditions de synthèses ont été optimisées en vue d'une mise à l'échelle.

#### I.2.2.B. Mise à l'échelle de la synthèse en creuset molybdène

Afin de réaliser une mise à l'échelle, des synthèses ont été réalisées au Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse en partenariat avec Pierre Chamelot. Ces expériences ont été réalisées par Océane Jibault, ingénieure d'études, recrutée dans le cadre d'un projet de maturation avec la SATT Lutech que j'ai co-encadrée durant mon doctorat. Pour ce faire, deux creusets en molybdène de 200 mL ont été utilisés afin de multiplier les quantités par environ 120, c'est-à-dire 600 grammes d'iodure de sodium et 70 grammes de borohydrure de sodium. Le défi expérimental ici est la libération d'une grande quantité d'hydrogène et de sodium lors de la décomposition de  $\text{NaBH}_4$ . En particulier, ce sont environ 290 litres d'hydrogène qui sont libérés dans une synthèse mettant en jeu 70 grammes de  $\text{NaBH}_4$ . Une solution trouvée est d'ajouter par portions le borohydrure de sodium dans l'iodure de sodium déjà fondu à 900 °C. Des tests préliminaires au laboratoire ont montrés que la morphologie et la composition des nanoparticules restent inchangées.

## I.2. Synthèse de nanoparticules amorphes riches en bore

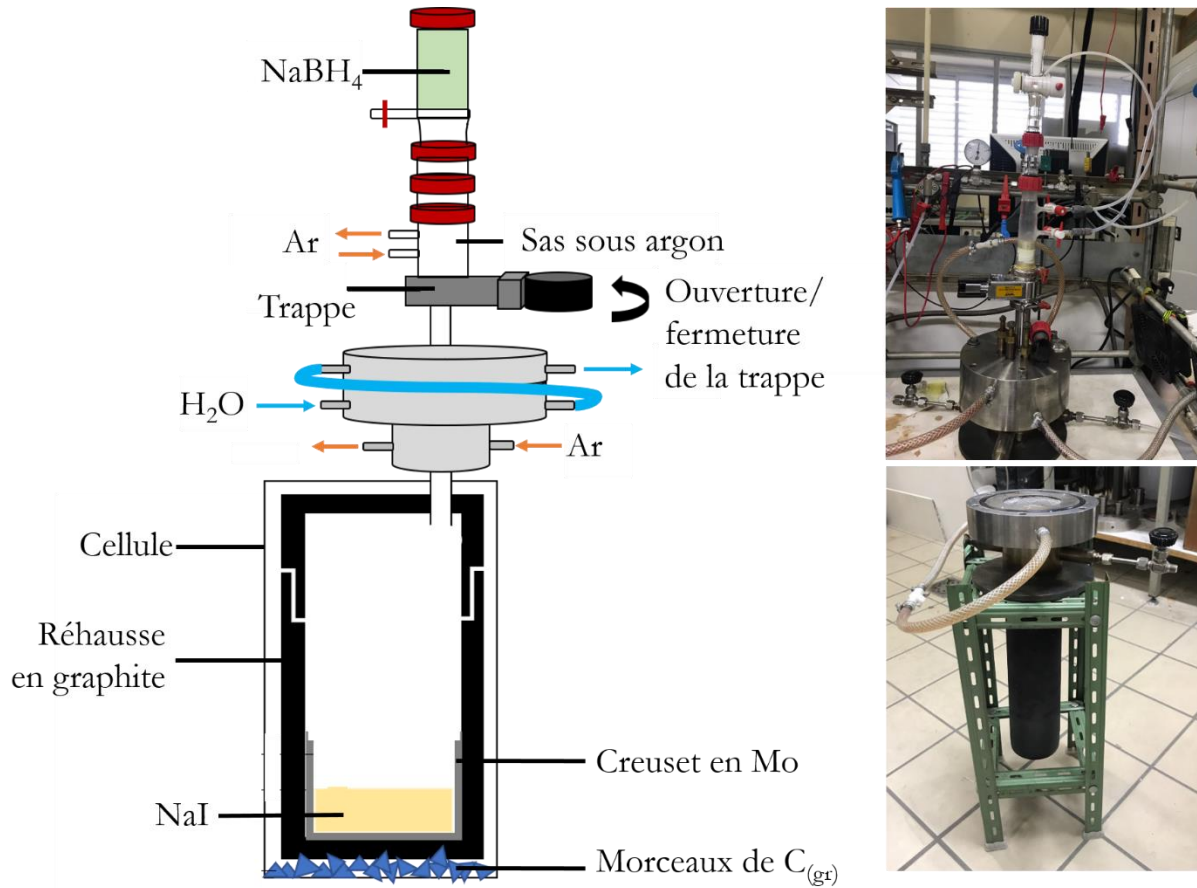


Figure I.12. Schéma de principe et photos du réacteur de mise à l'échelle

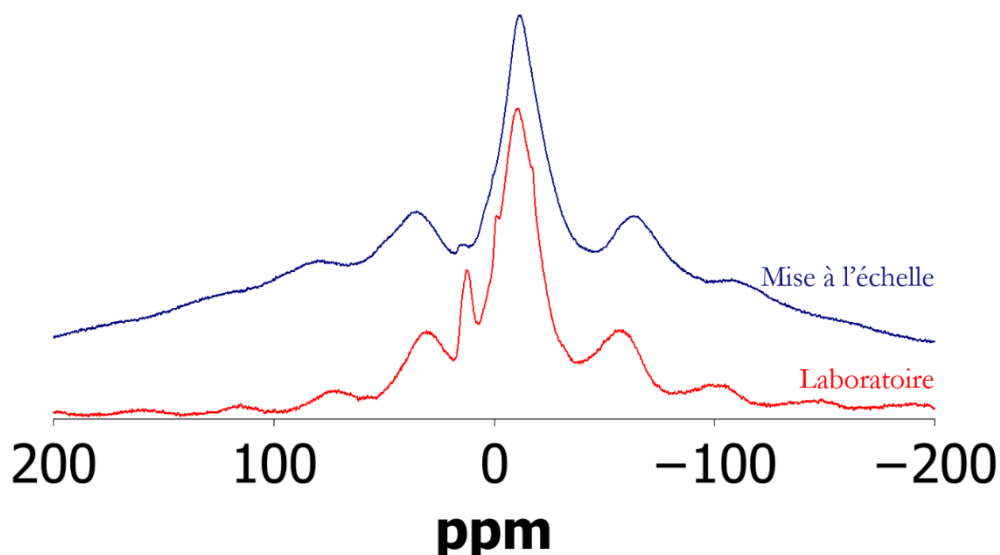
Le montage utilisé est représenté à la Figure I.12. Le protocole de la première synthèse de mise à l'échelle est le suivant : 601,7 grammes d'iodure de sodium sont pesés à l'air libre et introduits dans le creuset de molybdène, placé dans la réhausse en graphite. Pendant une nuit, le sel est chauffé à 500 °C sous argon pour éliminer l'eau : c'est l'étuvage du sel. Le lendemain, le four est chauffé jusqu'à 900 °C par pas de 200 °C puis un palier de 1 heure est réalisé pour stabiliser la température. Entre 6 et 8 grammes de NaBH<sub>4</sub> sont introduits dans le sas au-dessus de la cellule sous argon. Le borohydrure de sodium est ajouté au sel fondu par incréments d'environ 150 mg à travers une trappe sous un flux d'argon (14 L·h<sup>-1</sup>). La pression augmente instantanément, manifestation de la décomposition de NaBH<sub>4</sub>. À la fin de l'ajout des 6 à 8 grammes de NaBH<sub>4</sub>, le sas est rempli à nouveau de borohydrure de sodium et le processus répété jusqu'à ce que les 70 grammes de NaBH<sub>4</sub> aient été introduits. La cellule est alors laissée deux heures à 900 °C puis le chauffage coupé. Après une nuit de refroidissement, le creuset est récupéré, rempli d'un bloc de sel contenant les nanoparticules de bore amorphe (Figure I.13).

## I.2. Synthèse de nanoparticules amorphes riches en bore



**Figure I.13. Bloc de sel obtenu après une synthèse réalisée dans 600 grammes d'iodure de sodium.**

À l'ouverture du réacteur, les parois de la réhausse de graphite sont souillées par des projections d'iodure de sodium. En ruisselant, les sels ont pu contaminé le matériau avec du carbone. Le spectre RMN solide  $^{11}\text{B}$  (Figure I.14) montre un matériau qui présente la même structure locale que celui obtenu dans un creuset au laboratoire.



**Figure I.14. Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  du matériau obtenu par mise à l'échelle avec une réhausse en graphite (en bleu) et d'un matériau obtenu au laboratoire (en rouge).**

Afin d'éviter la contamination au carbone, une deuxième synthèse a été réalisée mais sans rehausse en graphite (Figure I.15). Le creuset en molybdène est directement posé au fond de la cellule. Dans cette expérience, des projections de sels et du sodium métallique condensé ont bouché les entrées et sortie d'argon ce qui a entraîné une surpression dans le réacteur. Les parois en acier ont alors réagi avec le dihydrogène entraînant une fragilisation de l'enceinte suivie de sa fracture au moment de l'ouverture du réacteur. La RMN solide  $^{11}\text{B}$  (Figure I.16) montre une décomposition incomplète du borohydrure de sodium (pic à -40 ppm repéré par une étoile)<sup>7</sup> qui peut être expliquée par un mauvais confinement thermique dans le réacteur dû à l'absence d'une réhausse en graphite.

## I.2. Synthèse de nanoparticules amorphes riches en bore

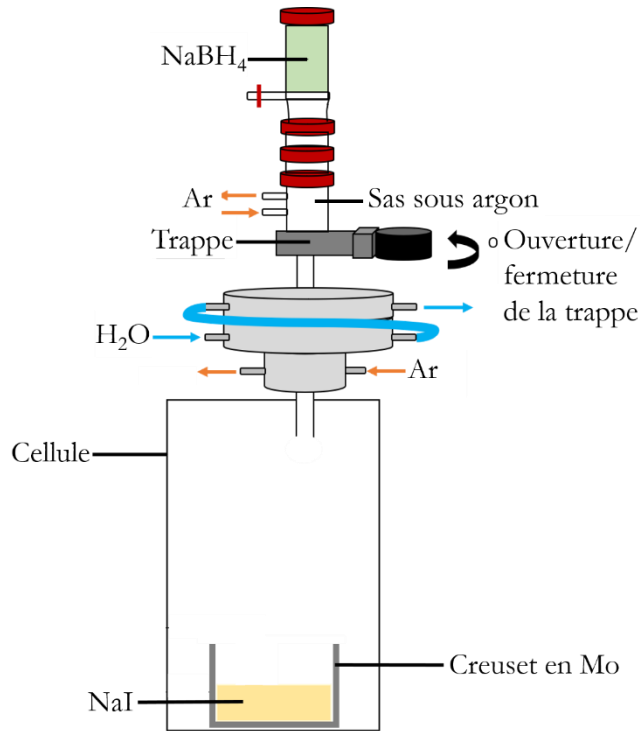


Figure I.15. Schéma de principe du réacteur de mise à l'échelle sans réhausse de graphite.

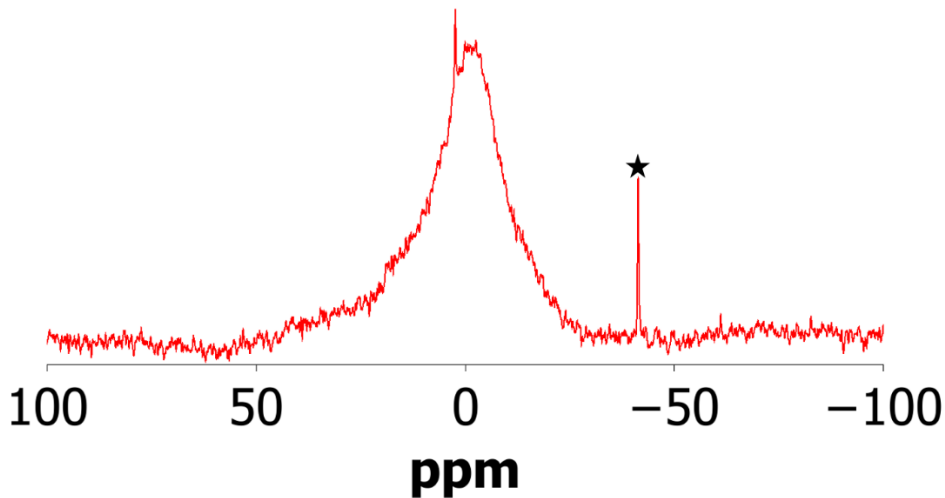


Figure I.16. Spectre RMN  $^{11}\text{B}$  du matériau obtenu par mise à l'échelle sans réhausse en graphite. Le pic indexé par une étoile est caractéristique de  $\text{NaBH}_4$ .

Les premiers tests de mise à l'échelle sont donc extrêmement prometteurs. Nous avons montré qu'il est possible de mener à bien une synthèse en sels fondus pour obtenir un matériau amorphe riche en bore. En revanche, il est impératif de protéger les conduits d'évacuation de gaz contre les projections de sels et d'assurer un bon confinement thermique au sein du réacteur. Dans les futurs tests menés au LGC, une réhausse en molybdène pourrait être utilisée afin d'empêcher toute contamination du matériau avec du carbone vitreux. Afin d'accélérer encore la réaction de décomposition du borohydrure de sodium, les grains de  $\text{NaBH}_4$  pourront être broyés finement. Il semble donc possible d'obtenir à grande échelle des nanoparticules de bore amorphe en vue d'une application industrielle. Une description plus fine de ce matériau paraît donc indispensable, que ce soit en terme de composition ou de structure.



### Bilan :

- La mise à l'échelle est prometteuse : l'ajout par portions de  $\text{NaBH}_4$  est un bon moyen de limiter les dégagements trop importants de  $\text{H}_2(\text{g})$ .
- Les nanoparticules synthétisées sur gros volume ont la même composition et structure locale qu'au laboratoire.
- Une réhausse en molybdène permettrait de s'assurer de la non-contamination du matériau avec du carbone vitreux.

## I.3. Analyse compositionnelle et structurale du bore amorphe nanostructuré

### I.3.1. Composition : mesure simultanée du bore et du carbone

La composition exacte des nanoparticules de bore amorphe est un problème difficile à résoudre. Dans toute la première partie de ce chapitre, les compositions données ont été mesurées grâce à l'analyse dispersive en énergie des rayons X réalisée dans un microscope électronique à balayage. Il a été montré au laboratoire que pour des borures métalliques, le ratio métal:bore mesuré par EDX dans un MEB correspondait à celui déterminée par ICP-OES avec une erreur d'environ 5 % atomique. Des analyses de routine sont donc effectuées sur cet appareil. En revanche, l'erreur statistique de la mesure n'est pas connue. De plus, il est impossible de doser le carbone et l'oxygène qui sont des éléments classiques de contamination. Nous avons donc cherché des techniques non routinières du laboratoire afin de déterminer plus finement la composition des nanoparticules de bore. Ce paragraphe résume tous les essais de mesure de composition réalisés pendant trois ans.

#### I.3.1.a. Analyse élémentaire par spectrométrie CHN

Une première méthode destructive, l'analyse CHN, a été tentée à l'Institut des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette. Cette méthode consiste à brûler une poudre sous atmosphère oxydante et mesurer la quantité des différents gaz  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$  libéré. Cette méthode ne permet pas de doser l'oxygène contenu dans l'échantillon. À première vue envisageable pour mesurer la quantité de carbone présent au sein des échantillons, la libération d'espèces gazeuses contenant du bore vient perturber la mesure et donne des résultats incohérents.

#### I.3.1.b. Analyse élémentaire par ICP-OES

Les techniques analytiques à plasma induit (ICP) sont des méthodes classiques d'analyse élémentaire. L'échantillon est dissous dans une solution acide (« digéré ») sous forme d'ions qui sont vaporisés dans un plasma (argon généralement) à très haute température (aux alentours de 6000 K). La nature et la quantité des ions présents dans le plasma peut être déterminée par spectrométrie de masse (ICP-MS) ou par spectrométrie à émission optique (ICP-OES). L'ICP-MS n'est pas adaptée à la mesure d'échantillons contenant du bore (contamination définitive de l'appareil). Des mesures d'ICP-OES ont donc été réalisées à l'Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP) sur la plateforme ALIPP6 en collaboration avec Benoit Caron.

Le bore n'est généralement pas dosé par ICP-OES car les étapes de digestion en milieu acide peuvent faire intervenir l'acide fluorhydrique qui est neutralisé dans une solution d'acide borique ( $\text{HF}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{BO}_3 = \text{BF}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}$ ), lequel contamine l'échantillon à analyser avec du bore.

### I.3. Analyse compositionnelle et structurale du bore amorphe nanostructuré

Les solutions de calibration multi-élémentaires utilisés ne contiennent donc pas le bore. On peut en revanche à chaque mesure d'ICP-OES préparer des solutions étalons pour calibrer l'appareil à l'aide d'acide borique. Un protocole de dosage du carbone a été développé au cours de cette étude en se servant d'acide acétique comme solution étalon du carbone en solution. Le pourcentage d'oxygène en revanche, reste inaccessible par cette méthode d'analyse.

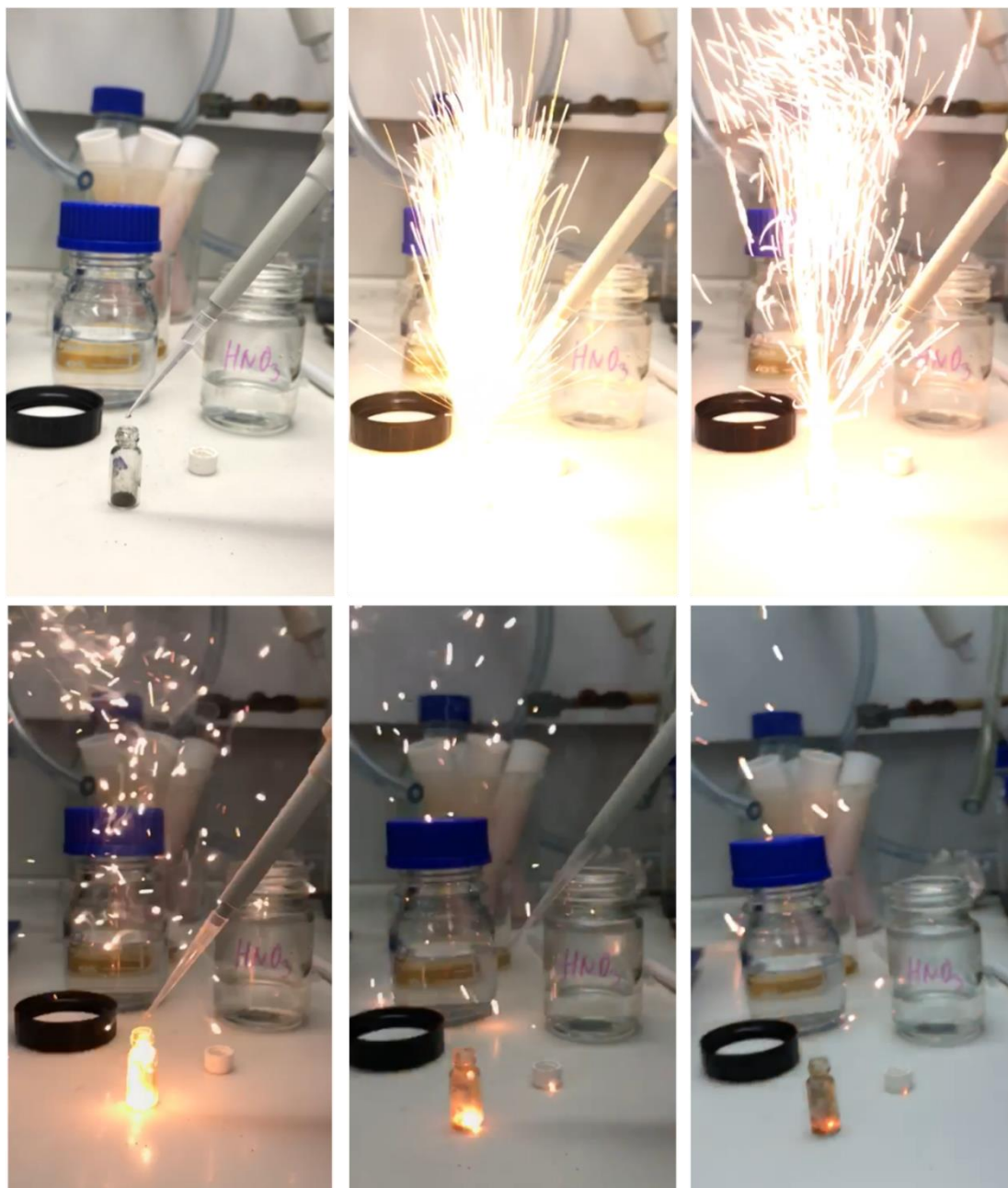
Des mesures d'ICP-OES ne peuvent pas être réalisées sur une suspension de nanoparticules, car celles-ci sédimentent et ne sont pas complètement détruites dans le plasma. Il faut donc d'abord dissoudre les échantillons en milieu acide. La solution vectrice d'ions dans le plasma est un mélange 98:2 en volume H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub><sup>69%</sup> (C = 15,5 mol·L<sup>-1</sup> pour l'acide nitrique concentré), c'est-à-dire une solution d'acide nitrique de concentration 0,31 mol·L<sup>-1</sup> environ. Il est important d'avoir à la fin du protocole de dissolution une concentration voisine de celle-ci qui correspond aux conditions de calibration de l'appareil. Les nanoparticules de bore n'étant pas solubles dans un milieu acide dilué, le protocole de dissolution a été ajusté : 10 mg de poudre à doser sont pesées en boîte à gants dans un flacon en verre à col étroit. 200 µL d'acide nitrique concentré sont ajoutés sous air : les nanoparticules réagissent alors de manière violente et exothermique (Figure I.17). Notons que le bore amorphe commercial ne produit pas de réactions manifeste dans les mêmes conditions. La solution est alors transvasée dans un flacon en plastique et chauffée à 90 °C dans un bain à huile pour dissoudre la poudre. Après dissolution, le volume est complété avec 10 mL d'eau distillée pour avoir la concentration voulue en solution vectrice. Un flacon en plastique ne peut être utilisé lors de l'ajout d'acide nitrique car il fond aux températures atteintes et le chauffage ne peut se faire dans un flacon de verre qui libère des ions borates et silicates lors du chauffage à 90 °C.

Ce protocole possède plusieurs limitations. Premièrement, il ne garantit pas la conservation de l'intégralité de la poudre au sein du flacon utilisé pour la dissolution. Il est en effet probable qu'au cours de la réaction violente, des particules de l'échantillon sortent du récipient de verre. La mesure n'est donc pas forcément représentative de l'échantillon initial. En plus d'être relativement dangereux, ce processus ne garantit pas toujours une complète dissolution des particules de bore amorphe. Après parfois 24 heures de chauffage, il reste parfois des particules noires en suspensions.

Les résultats d'ICP-OES sont donnés dans le Tableau I.6 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** La mesure du taux de sodium est cohérente avec les mesures EDX réalisées au laboratoire. Le taux de potassium en revanche est plus élevé dans le cas de la mesure ICP-OES qu'en EDX. Cette différence, moins de 5 % atomique, peut provenir de la plus grande précision des mesures en ICP-OES ou de l'incertitude de mesure sur la composition en bore mesurée par EDX.

**Tableau I.6. Composition mesurée par ICP-OES et EDX de trois matériaux nanostructurés riches en bore en fonction des conditions de synthèse.**

Creuset	Solvant	Lavage	Séchage	ICP-OES	EDX
C	LiI/KI	MeOH	150 °C	Na <sub>0,04</sub> K <sub>0,08</sub> B <sub>0,88</sub>	Na <sub>0,01</sub> K <sub>0,02</sub> B <sub>0,97</sub>
Mo	NaI	MeOH	150 °C	Na <sub>0,06</sub> B <sub>0,94</sub>	Na <sub>0,04</sub> B <sub>0,96</sub>
Mo	NaI	H <sub>2</sub> O	150 °C	Na <sub>0,07</sub> B <sub>0,93</sub>	Na <sub>0,07</sub> B <sub>0,93</sub>



**Figure I.17. Réaction exothermique lors de la dissolution des nanoparticules de bore amorphe dans  $\text{HNO}_3$  concentré pour réaliser des mesures d'ICP-OES**

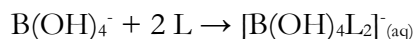
#### I.3.1.c. Analyse élémentaire par dosage au mannitol

Après dissolution, un dosage chimique du bore sous forme d'acide borique en solution a été envisagé. Le couple acido-basique mis en jeu, acide borique/tétraborate  $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$ , possède un pKa de 9,2 et est donc difficile à doser à l'aide d'une solution de soude. Afin de mieux visualiser le saut de pH, un complexant de l'anion tétraborate, le mannitol, est utilisé. Le protocole mis en jeu est le suivant<sup>8</sup> :

- 10 mg de nanoparticules de bore sont dissoutes sous forme d'acide borique dans 7 mL d'acide nitrique concentré. La réaction d'addition est très exothermique comme présenté dans la partie précédente. La suspension est chauffée à 90 °C jusqu'à dissolution complète du bore en acide borique  $\text{B}(\text{OH})_3$ . Le bore se trouve sous forme d'acide borique.

### I.3. Analyse compositionnelle et structurale du bore amorphe nanostructuré

- le pH de la solution est ajusté à 7 à l'aide d'une solution de soude concentrée à  $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le D-mannitol, noté L, est alors ajouté. Dans ces conditions, on a la réaction suivante :



Le mannitol est ajouté à pH neutre afin d'éviter la protonation du mannitol sous forme alkyloxonium qui empêcherait la complexation des anions borates formé au cours du dosage.

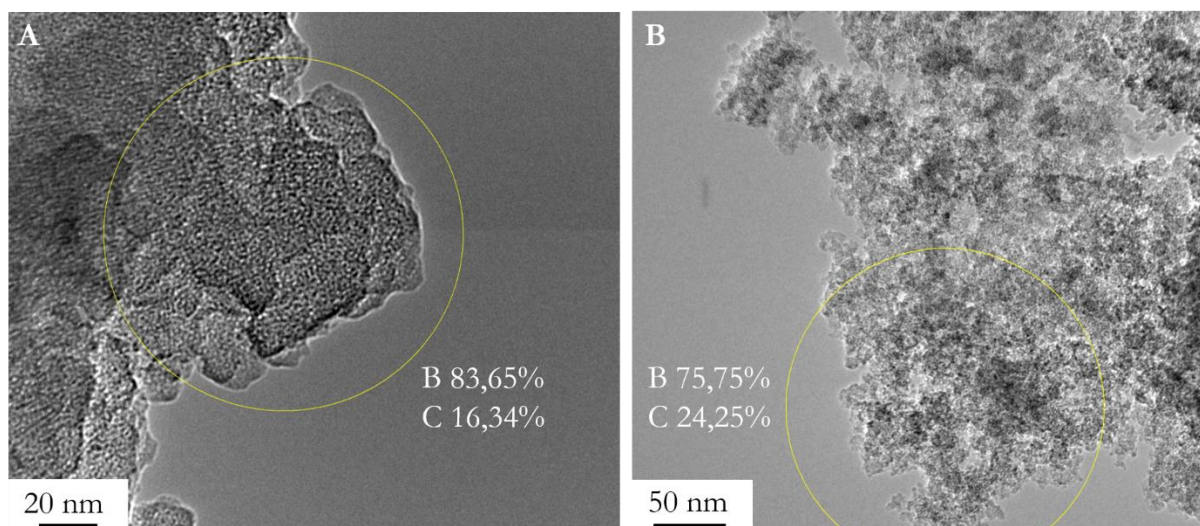
- le pH de la solution est ajusté à 1 en rajoutant une solution d'acide nitrique diluée à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . À cet instant, il y a présence d'acide borique  $\text{B(OH)}_3$  et de complexant D-mannitol au sein du bécher.

- La solution est alors dosée avec une solution de soude à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le couple dosé est alors  $\text{B(OH)}_3/[\text{B(OH)}_4\text{L}_2]^-$  qui possède un  $\text{pK}_a'$  de 4,5. Le saut de pH est alors bien visible lors du dosage par la soude.

L'avantage de ce dosage est qu'il indique la quantité absolue de bore dissous dans la solution d'acide nitrique initiale. La composition en bore mesurée par cette méthode est d'environ  $50 \pm 10 \%$  de la masse de la poudre pesée en boîte à gants, quel que soit le creuset et le solvant de lavage utilisé ainsi que le séchage mise en œuvre. Cette valeur semble extrêmement faible au regard de l'analyse EDX et de toutes les analyses détaillées dans cette partie. Cette grande différence peut s'expliquer par l'incertitude sur la dissolution totale de l'échantillon en milieu acide et la perte de masse au cours de la dissolution explosive de l'échantillon en milieu acide nitrique concentré.

#### I.3.1.d. Analyse élémentaire par spectroscopie de perte d'énergie des électrons

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dans un microscope électronique à transmission est utilisée dans la littérature pour mesure le ratio bore-carbone<sup>9,10</sup>. Plusieurs échantillons ont été déposés sur des grilles à trous. Les mesures ont été réalisées à l'Institut des Matériaux de Paris Centre (IMPC) par Dalil Brouri et Sandra Casale. Deux exemples de matériaux sont présentés à la Figure I.18. Le premier échantillon étudié a été synthétisé dans un creuset molybdène dans l'iodure de sodium et lavé à l'eau désoxygénée puis séché à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous vide. Le second échantillon a été synthétisé dans un creuset en carbone vitreux et lavé au méthanol puis séché à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous vide. Le ratio B:C est d'environ 84:16 dans le premier échantillon et de 75:25 dans le second. L'évolution du taux de carbone suit la tendance attendue, avec une augmentation du taux de carbone dans le creuset en carbone vitreux. Pourtant, le premier échantillon n'a été exposée à aucune source de carbone lors de la synthèse. Il s'agit donc du carbone de contamination. Cette contamination étant variable d'une grille à l'autre, il paraît compliqué de mesurer une composition chimique avec cette méthode.



**Figure I.18. (A) : Image de l'échantillon synthétisé en creuset molybdène et lavé à l'eau sur lequel a été réalisé l'EELS (cercle jaune). (B) : Image de l'échantillon synthétisé en creuset carbone vitreux et lavé au méthanol sur lequel a été réalisé l'EELS (cercle jaune).**

#### I.3.1.e. Analyse élémentaire par XPS

Une technique supplémentaire de mesure de composition est la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Les spectres d'XPS ont été réalisés à l'Institut des Matériaux de Paris Centre par Christophe Méthivier. Cette technique permet usuellement de sonder la surface des matériaux. Pour un matériau composé de nanoparticules de 5 nanomètres, c'est-à-dire d'une taille inférieure à la profondeur d'analyse (10 nm), on peut espérer une bonne estimation de la composition chimique par XPS. Les résultats sur un échantillon synthétisé dans un creuset en molybdène, lavé au méthanol et séché à 150°C sous vide sont présentés dans le Tableau I.7. Les pourcentages de sodium et d'iode mesurés sont cohérents avec ceux mesurés en EDX. Bien que le carbone et l'oxygène soient des éléments de contamination classiques en XPS, on peut avoir une estimation de la quantité initialement présente. Le pourcentage d'oxygène de 9 % est du même ordre de grandeur que celui évalué par la RMN  $^{11}\text{B}$  de la teneur en bore en environnement oxydé. Le pourcentage de carbone est de 14 %, ce qui confirme la décomposition des ligands méthanolate en liaisons B-O-C en surface des particules observée par RMN solide  $^1\text{H}$ .

**Tableau I.7. Composition atomique d'un échantillon synthétisé par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans  $\text{NaI}$  dans un creuset en molybdène, lavé au méthanol et séché 24 heures à 150 °C sous vide.**

B	C	O	Na	I
72	14	9	5	< 1

#### I.3.1.f. Analyse élémentaire commercial

Une dernière analyse de la composition chimique a été commandée auprès d'une firme spécialisée en Allemagne (Mikroanalytisches Labor Pascher). Les échantillons mesurés ont été préparés sous atmosphère inerte et les proportions atomiques de H, Li, B, C, Na, K et I a été mesurée (Tableau I.8). Les méthodes de mesure élémentaire sont les suivantes :

- l'hydrogène : la combustion de l'échantillon est réalisée dans un flux d'oxygène pur. La quantité d'eau formée est alors mesurée par spectroscopie infrarouge.

### I.3. Analyse compositionnelle et structurale du bore amorphe nanostructuré

- l'oxygène : l'échantillon est placé dans une capsule en argent. Le polytetrafluoroéthylène est ajouté comme additif et la capsule est placée dans un creuset rempli de carbone puis chauffé à 1550 °C. L'oxygène contenu dans l'échantillon réagit avec le carbone pour former du monoxyde de carbone CO dosé par chromatographie en phase vapeur.

- le carbone : la combustion de l'échantillon est réalisée dans un flux d'oxygène pur. Le dioxyde de carbone formé est solubilisé dans une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol·L<sup>-1</sup> et détecté par conductimétrie.

- le bore : l'échantillon est dissous dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique puis dosé par analyse ICP-OES.

- L'iode : la combustion de l'échantillon est réalisée dans une atmosphère de dioxygène pur et les produits de combustion sont piégés dans une solution d'hydroxyde de sodium. Une analyse d'ICP-OES est ensuite réalisée sur la solution obtenue (analyse Schöniger)

- Les alcalins sont mesurés par ICP-OES après dissolution de l'échantillon dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique.

Dans tous les échantillons, l'iode et le lithium sont en quantité négligeable. Les alcalins représentent environ 5 % de la composition du matériau, ce qui est cohérent avec l'EDX et l'ICP-OES. Il y a environ 10 % d'oxygène dans le matériau, en accord avec la RMN. En revanche, une forte proportion de proton est mesurée (environ 30 %). Ce pourcentage est en désaccord complet avec les mesures de RMN <sup>1</sup>H effectuées au laboratoire avant envoi des échantillons. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence. En premier lieu, on peut imaginer une contamination des échantillons au cours de la manipulation avec l'eau issue de l'atmosphère. De plus, les mesures donnent des proportions massiques. Or, en raison du faible poids atomique de l'hydrogène, une erreur de mesure de 1 % sur les proportions massiques entraîne une variation d'environ 10 % sur la formule du composé. Une formule corrigée ne prenant pas en compte le proton a donc été calculée dans la dernière colonne du Tableau I.8. On peut remarquer que l'échantillon lavé à l'eau désoxygénée ne présente aucune trace de carbone, ce qui fait penser que la mesure de carbone au sein de l'échantillon est fiable. Dans la synthèse réalisée en creuset carbone, le carbone dosé a deux origines : le carbone vitreux du creuset et le méthanol utilisé lors du lavage.

**Tableau I.8. Compositions atomiques des échantillons analysés au laboratoire Mikroanalytisches Labor Pascher en tenant compte et sans tenir compte de la teneur en hydrogène.**

Creuset	Solvant	Lavage	Séchage	Formule mesurée	Formule corrigée
C	LiI/KI	MeOH	150 °C	K <sub>3</sub> Na <sub>1</sub> B <sub>56</sub> C <sub>2</sub> O <sub>9</sub> H <sub>30</sub>	K <sub>4</sub> Na <sub>1</sub> B <sub>80</sub> C <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Mo	NaI	MeOH	150 °C	Na <sub>3</sub> B <sub>55</sub> C <sub>2</sub> O <sub>6</sub> H <sub>33</sub>	Na <sub>5</sub> B <sub>83</sub> C <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
Mo	NaI	H <sub>2</sub> O	150 °C	Na <sub>4</sub> B <sub>57</sub> O <sub>6</sub> H <sub>32</sub>	Na <sub>6</sub> B <sub>85</sub> O <sub>9</sub>

Cette méthode analytique semble fournir des résultats en accord avec toutes les techniques mises en œuvre jusqu'à maintenant (mis à part l'hydrogène). En revanche, son prix prohibitif empêche une analyse de tous les échantillons synthétisés au laboratoire.

#### I.3.1.g. Conclusion sur l'analyse élémentaire des échantillons

### I.3. Analyse compositionnelle et structurale du bore amorphe nanostructuré

Un résumé des différentes méthodes de caractérisations réalisées sur un échantillon synthétisé en creuset molybdène dans l'iodure de sodium puis lavé dix fois au méthanol et séché pendant 24 heures à 150 °C sous vide est résumé dans le Tableau I.9.

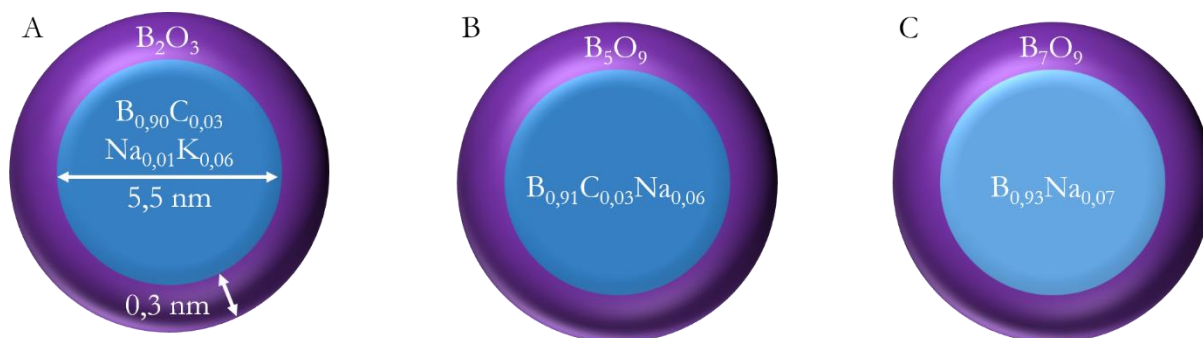
**Tableau I.9. Teneurs élémentaires (% atomiques) obtenues par différentes méthodes d'analyse pour un échantillon synthétisé en creuset molybdène dans NaI, lavé au méthanol et séché à 150 °C puis stocké sous argon en boîte à gants.**

	H	B	C	O	Na
EDX	-	94	-	-	6
ICP-OES	-	94	0	-	6
Mannitol	-	51	-	-	-
EELS	-	76	24	-	-
XPS	-	72	14	9	5
Analyse élémentaire		83	3	9	5
RMN (% liaisons)	0	93		7	-

Toutes ces analyses montrent la présence de sodium à hauteur de 5 % au sein du matériau et une oxydation partielle des atomes de bore (environ 10 %), probablement à la surface des nanoparticules. Le pourcentage de carbone est plus difficile à quantifier. L'EELS et l'XPS le surestiment probablement en raison de contaminations. L'analyse élémentaire réalisée en Allemagne mesure un taux de carbone négligeable dans l'échantillon lavé à l'eau. Ce point indiquerait que les mesures réalisées en entreprise spécialisée sont plus fiables que l'EELS et l'XPS.

Plus généralement, si on suppose que les atomes de bore oxydés sont ceux en surface des nanoparticules et que les impuretés alcalines et carbonées sont dispersées dans la particule, on peut schématiser les nanoparticules comme à la Figure I.19. En faisant l'hypothèse que l'épaisseur du cœur et de la coquille sont proportionnelles au pourcentage d'atomes en leur sein, on peut même évaluer une profondeur d'oxydation des nanoparticules comprise entre 0,3 et 0,5 nm en fonction du pourcentage d'oxydation. À titre de comparaison, une liaison B-O fait environ 0,14 nm. L'épaisseur de la couche correspondrait donc à environ 3 unités  $\text{BO}_3$ .

On obtient ainsi trois matériaux différents représentés à la Figure I.19 en fonction du creuset et du solvant de lavage utilisé. Ces matériaux sont composés de nanoparticules de bore amorphe présentant des impuretés alcalines et entourées d'une couche de bore amorphe oxydé après lavage. Le ratio bore oxygène est déterminé en couplant le ratio de bore oxydé déterminé en RMN et la quantité absolue d'oxygène déterminée par analyse élémentaire en Allemagne.



**Figure I.19. Schéma des nanoparticules riches en bore synthétisé en sels fondus.**  
**(A) : en creuset carbone et solvant LiI/KI, lavées au méthanol et séchées à 150 °C.**  
**(B) : en creuset molybdène et solvant NaI, lavées au méthanol et séchées à 150 °C.**  
**(C) : en creuset molybdène et solvant NaI, lavées à l'eau désoxygénée et séchées à 150 °C.**

Une dernière méthode d'analyse, en cours de développement au moment de la rédaction, est l'utilisation de fluorescence X à dispersion en longueur d'onde (WDXRF). Contrairement aux appareils de fluorescence X fonctionnant usuellement en dispersion d'énergie, la résolution spectral de cet appareil permet la séparation des signaux de fluorescence du bore et du carbone. Un nouvel appareil a été acquis par le laboratoire et est en cours d'étalonnage.

Pour réaliser des mesures sur cet appareil, des pastilles de 8 mm de diamètre sur 5 mm de hauteur doivent être réalisées. Pour les poudres ayant une tenue mécanique faible ou pour les poudres obtenues en faible quantité, ce qui est le cas des nanoparticules riches en bore, une couche mince peut être déposée et pressée sur une pastille de cellulose réalisée au préalable. Ce protocole n'est pas adapté dans la mesure ou le dosage du carbone nous intéresse. Une solution est de réaliser une pastille de LiOH anhydre, sur laquelle on presse une couche mince de nanoparticules. Cette méthode nous a permis de réaliser les premières mesures de calibration de l'appareil. En revanche, pour éviter une hydrolyse de l'oxyde de lithium et une perte des propriétés mécaniques de la pastille, les mesures de WDXRF doivent être réalisées dans les heures suivant la fabrication de la pastille.

Dans les futures synthèses au laboratoire, la stratégie routinière d'analyse des nanoparticules sera donc de mesurer le taux d'oxydation à l'aide de la RMN solide du  $^{11}\text{B}$ . La composition chimique et la teneur en alcalin seront vérifiées par EDX et confirmée par WDXRF qui permettra aussi de mesurer le pourcentage de carbone au sein des particules. Dans la partie suivante, un début d'investigation de la structure locale de l'amorphe est présentée.

### Bilan :

- De nombreuses méthodes de caractérisations ont été mises en œuvre pour déterminer la composition chimique des nanoparticules.
- Les nanoparticules synthétisées en creuset carbone et lavées à l'eau sont composées de bore à 93 % et de sodium à 7 %. Une fine couche d'oxyde se forme lors de l'étape de lavage.
- Une méthodologie d'analyse routinière des nanoparticules au laboratoire est proposée : la composition chimique sera vérifiée par EDX et WDXRF afin de mesurer le pourcentage de carbone et de sodium au sein des particules. Le taux d'oxydation sera lui mesuré par RMN solide du  $^{11}\text{B}$ .



### I.3. Analyse compositionnelle et structurale du bore amorphe nanostructuré

#### I.3.2. Structure local et clusters

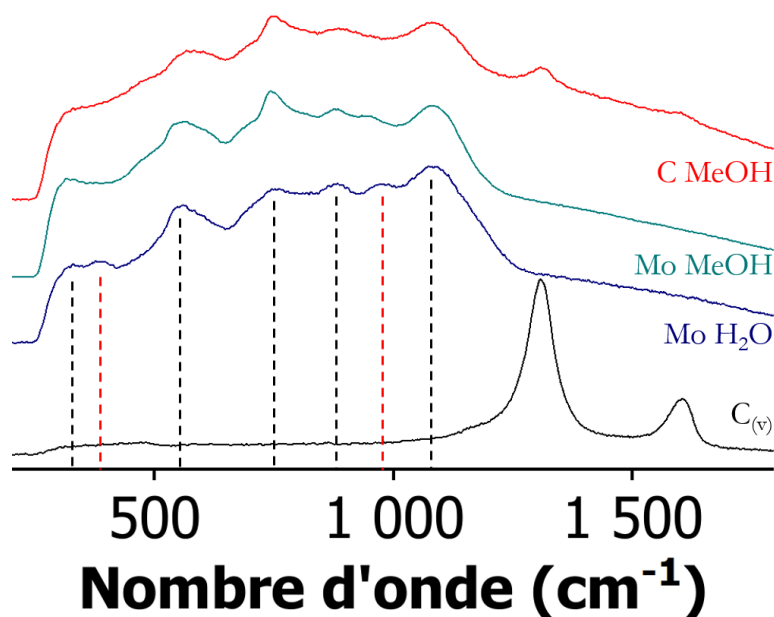
La structure du bore amorphe au cœur des particules décrites précédemment n'est pas connue. En revanche, plusieurs facteurs laissent supposer que cette structure n'est pas classique. La densité tout d'abord ( $1,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  d'après la pycnométrie à l'hélium)<sup>1,2</sup> est beaucoup plus faible que tous les allotropes de bore connus. La question de l'organisation locale du bore au sein des nanoparticules, la nature des clusters (icosaèdres, octaèdres, cluster  $B_7$  comme dans le borophène présenté en introduction) reste donc ouverte. De plus, la réactivité exaltée vis-à-vis d'oxydants et de l'air des nanoparticules synthétisées, montre une différence majeure de comportement entre les nanoparticules de bore amorphe synthétisées au laboratoire et les différents allotropes commercialisés, cristallins ou non, du bore. Deux techniques ont été mises en œuvre pour sonder la structure locale des atomes de bore : la spectroscopie Raman et l'analyse de la fonction de distribution de paires.

Les spectres Raman des nanoparticules synthétisées dans un creuset carbone, lavées à l'eau et des nanoparticules synthétisées dans un creuset molybdène et lavées au méthanol ou à l'eau désoxygénée puis séchées à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sont présentés à la Figure I.20. Les bandes de vibration sont répertoriées dans le Tableau I.10.

**Tableau I.10. Bandes de vibration Raman présentes sur la Figure I.20.**

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Creuset C MeOH	Creuset Mo MeOH	Creuset Mo H <sub>2</sub> O dégazée
320	✓	✓	✓
380	Absente	Absente	✓
550	✓	✓	✓
745	✓	✓	✓
885	✓	✓	✓
980	Absente	✓	✓
1080	✓	✓	✓

Prenons le spectre Raman de l'échantillon synthétisé en creuset molybdène et lavé à l'eau comme référence. A  $380$  et  $980 \text{ cm}^{-1}$ , deux bandes de vibrations ne sont pas présentes pour l'échantillon synthétisé en creuset carbone et lavé au molybdène. La bande à  $380 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas non plus présente dans l'échantillon synthétisé en creuset molybdène et lavé au méthanol. En revanche, la bande de vibration à  $980 \text{ cm}^{-1}$  est présente, mais décalée vers les bas nombres d'ondes (aux alentours de  $950 \text{ cm}^{-1}$ ). Il est difficile d'aller plus loin dans l'attribution des bandes de vibrations en raison de la complexité des spectres Raman sur les solides riches en bore<sup>5,11</sup>.



**Figure I.20.** Spectres Raman des nanoparticules synthétisées dans un creuset carbone lavées à l'eau dégazée (en rouge) et dans un creuset en molybdène lavées au méthanol (en vert) et à l'eau désoxygénée (en bleu). Le carbone vitreux est montré ici comme référence (en noir).

La mesure du diagramme de diffusion des rayons X ou de diffusion des neutrons et son analyse permet de sonder l'ordre local au sein du matériau amorphe en calculant la fonction de distribution de paires (PDF). Cette fonction donne la probabilité de trouver une paire d'atomes séparés par une distance donnée. Les mesures de PDF ont été réalisées par Laurent Cormier à l'Institut Laue Langevin (ILL) par diffusion de neutrons et par Benoit Baptiste à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie.

Pour la mesure à l'ILL, un porte-échantillon en vanadium a été rempli en boîte à gants sous atmosphère inerte. En raison de la forte section efficace d'absorption neutronique du bore  $^{10}\text{B}$ , un échantillon enrichi en isotope  $^{11}\text{B}$  a été synthétisé en creuset molybdène selon la procédure précédemment décrite afin de pouvoir mesurer correctement une PDF. La mesure du diagramme de diffusion des rayons X a été réalisée dans un capillaire en Kapton rempli en boîte à gant. Les signaux des capillaires ont été mesurés et soustraits aux signaux expérimentaux.

La fonction de distribution de paires du matériau synthétisé est présentée à la Figure I.21 (courbe bleue). En guise de comparaison, la PDF du bore  $\alpha\text{-B}$  (courbe noire) et la PDF de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  (courbe rouge) sont présentées. La structure du bore  $\alpha\text{-B}$  est basée sur des icosaèdres  $\text{B}_{12}$  tandis que les atomes de bore dans  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  sont organisés en octaèdres  $\text{B}_6$ . Dans la gamme de 1 à 4 Å, c'est-à-dire les distances caractéristiques des clusters, la PDF expérimentale semble plus proche de celle du bore  $\alpha\text{-B}$ . Une première analyse rapide tendrait donc à accréditer la présence d'icosaèdres  $\text{B}_{12}$  au sein du solide amorphe.

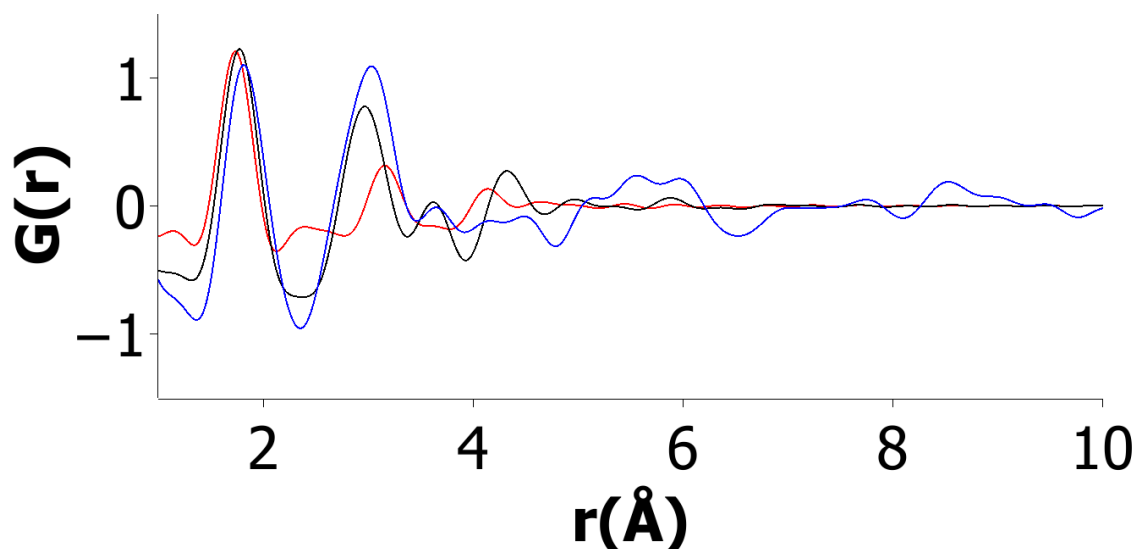


Figure I.21. Fonction de distribution de paires des nanoparticules de bore amorphe synthétisées en creuset molybdène, lavées au méthanol puis séchées à 150 °C sous vide pendant 24 heures (en bleu) et fonctions de distribution de paires modélisées du bore  $\alpha$ -B (en noir) et de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  (en rouge).

Pour aller plus loin et proposer une structure locale plausible composée de clusters élémentaires de bore, des calculs de Reverse Monte-Carlo (RMC) sont en cours. Cette technique mise au point par McGreevy et Pusztai est particulièrement adaptée à la modélisation de la structure des matériaux amorphes<sup>12</sup>. Basée sur le principe ergodique, la méthode RMC se base sur une comparaison entre la PDF expérimental et celle modélisée afin de proposer une structure théorique possédant la même PDF que celle mesurée expérimentalement. Les calculs sont toujours en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit. Si un modèle réaliste est issu de ces calculs, il permettra d'analyser plus en détails l'origine des différentes contributions du spectre Raman.

#### Bilan :

- La fonction de distribution de paires des nanoparticules enrichies en bore  $^{11}\text{B}$  a été mesurée par diffusion des neutrons et diffusion des rayons X. Elle semble en accord avec la présence de clusters  $\text{B}_{12}$ .
- La modélisation est nécessaire pour déterminer les clusters présents dans l'amorphe.

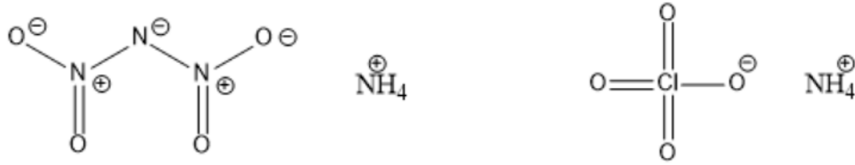
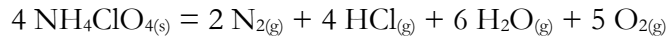
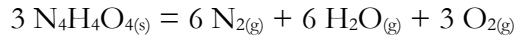
## I.4. Propriétés catalytiques des nanoparticules de bore amorphe

### I.4. Introduction

La plupart des véhicules spatiaux actuels utilisent une propulsion basée sur la décomposition exothermique d'un carburant. Cette décomposition est accompagnée d'une augmentation de la pression en raison d'une libération de gaz à haute température. Le carburant est composé d'ergols, qui sont les espèces chimiques oxydantes (comburant) et réductrices (combustible ou carburant) prises séparément. Le mélange issu de ces deux espèces ainsi que les additifs pouvant être ajoutés forment le propergol. Les propergols peuvent être solides, liquides ou hybrides et peuvent contenir des catalyseurs. Deux exemples classiques d'ergols oxydants sont

#### I.4. Propriétés catalytiques des nanoparticules de bore amorphe

décrits à la Figure I.22 : le dinitramidure d'ammonium  $N_4H_4O_4$  (ADN) et le perchlorate d'ammonium  $NH_4ClO_4$  (AP). Les deux réactions chimiques de décomposition sont les suivantes :



Dinitramidure d'ammonium

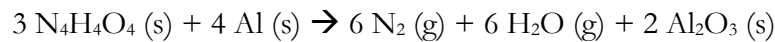
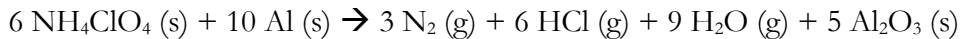
Perchlorate d'ammonium

**Figure I.22. Ergols solides oxydants utilisés dans ce manuscrit : le dinitramidure d'ammonium (DNA) et le perchlorate d'ammonium (AP).**

Afin d'étudier la décomposition de l'ADN et de l'AP, la notion de balance en oxygène  $\Omega$  est introduite. Cette grandeur caractérise la proportion massique d'oxygène élémentaire subsistant après réaction de décomposition. Il est communément admis dans le domaine de la propulsion qu'un mélange est d'autant plus énergétique que sa balance en oxygène est proche de zéro. En effet, une balance en oxygène égale à zéro traduit une utilisation de tout l'oxygène présent dans la molécule pour réaliser une réaction d'oxydation exothermique. La balance en oxygène s'exprime selon la formule suivante où  $\Omega$  est la balance en oxygène (en %),  $M_O$  la masse molaire de l'oxygène (en  $g \cdot mol^{-1}$ ),  $M$  la masse molaire de l'oxydant (en  $g \cdot mol^{-1}$ ),  $C$ ,  $H$ ,  $O$  et  $X$  le nombre d'atomes de carbone, hydrogène, oxygène et d'halogènes de l'oxydant considéré (dans notre cas ADN ou AP) :

$$\Omega = -\frac{M_O}{M} * (2 * C + 0,5 * H + M - O - 0,5 * X)$$

Avec cette définition, en prenant les réactions de décomposition, on trouve une balance en oxygène de 34,01 % pour l'AP et de 25,79 % pour l'ADN. L'ajout d'un additif, l'aluminium dans le cadre des propergols à AP, permet d'augmenter le potentiel énergétique des ergols en réduisant la balance en oxygène. De plus, l'amorçage de la réaction de décomposition de l'ergol est généralement facilité lorsque la proportion additif:ergol est choisie de manière optimale. En présence d'aluminium les deux réactions de décomposition de l'ADN et de l'AP s'écrivent alors :



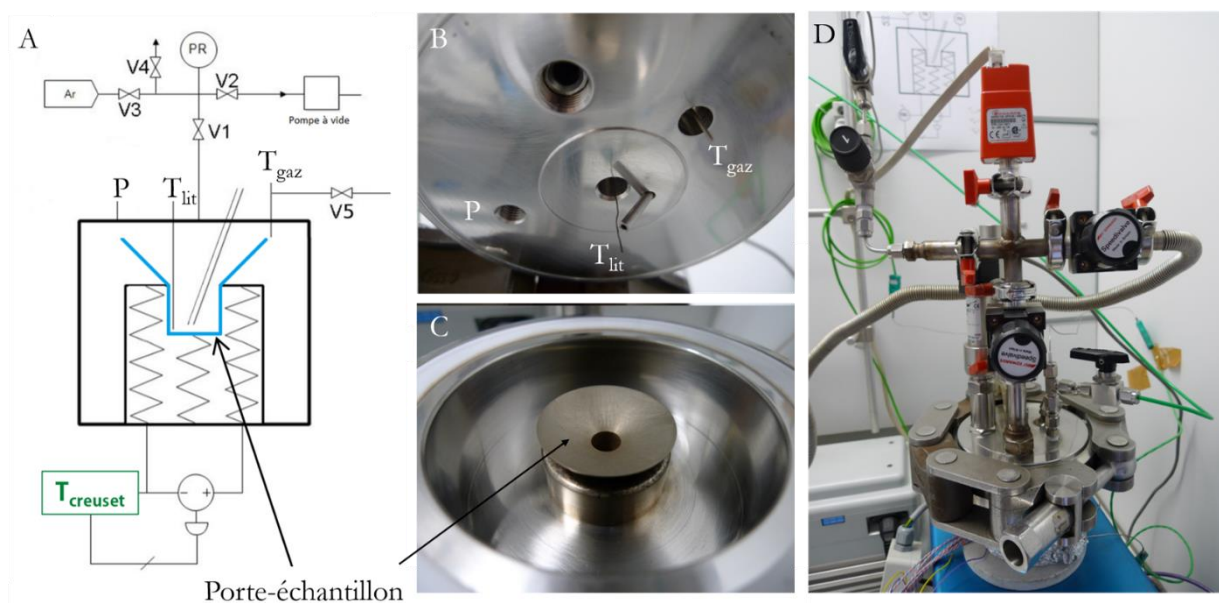
La balance en oxygène de ces réactions de décomposition est alors de zéro.

Dans cette partie, on va ainsi s'intéresser à la décomposition des propergols solides composé d'un ergol oxydant (ADN ou AP) en présence d'un additif : les nanoparticules de bore amorphe synthétisées au laboratoire. Afin d'avoir une base de comparaison, les tests de décomposition des ergols ont aussi été réalisés en présence d'aluminium, additif classique. La décomposition des nanoparticules synthétisées en creuset carbone avait été étudiée au cours de la thèse de Guillaume Gouget<sup>2</sup> mais la synthèse a depuis évoluée. Les particules obtenues d'après le protocole optimisé pour la mise à l'échelle ont donc été étudiées. Les résultats des tests de décomposition réalisés en partenariat avec l'Insitut de Chimie des Milieux et des Matériaux de

Poitiers (IC2MP) sont présentés dans la prochaine sous-partie de ce manuscrit. Toutes les expériences de décomposition ont été réalisées par Océane Jibault, ingénieure d'études, recrutée dans le cadre d'un projet de maturation avec la SATT Lutech que j'ai co-encadrée durant mon doctorat.

### I.4.2. Expériences de décomposition

L'étude de la décomposition des ergols est réalisée dans un réacteur conçu pour subir des variations de pression importantes et rapides. En effet, lors des tests préliminaires de décomposition en analyse mixte thermodifférentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG), la décomposition de l'ADN en présence de bore amorphe a détruit le bras de la balance. Le réacteur est représenté à la Figure I.23. Il est composé d'une coupelle (en bleue) dans laquelle est introduite le propergol et la température est mesurée dans le lit de poudre au fond de cette coupelle ( $T_{lit}$ ) ainsi que dans l'enceinte pressurée  $T_{gaz}$ . La pression est mesurée *in situ* grâce à un manomètre. Toutes les poudres utilisées dans cette étude sont stockées en boîte à gants. Les pesées et mélanges ergols-additifs (fabrication du propergol) sont réalisés dans la coupelle sous atmosphère inerte et les poudres ne voient l'air que quelques minutes entre la sortie de la boîte à gants et la fermeture du réacteur. Après introduction de la coupelle, une purge du réacteur de 30 minutes est réalisée sous balayage d'argon puis le réacteur est fermé sous atmosphère d'argon. Le mélange est ensuite chauffé à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et les données de température et de pression au sein du réacteur sont enregistrées.



**Figure I.23. Réacteur utilisé pour étudier la décomposition de propergols. (A) : Schéma du réacteur. (B) : Couvercle du réacteur avec les deux thermocouples ( $T_{lit}$  et  $T_{gaz}$ ) et le capteur de pression (P). (C) : Coupelle contenant le propergol. (D) : Réacteur fermé.<sup>2</sup>**

Au sein de ce réacteur, l'évolution de la température et de la pression peuvent être mesurées. Plusieurs paramètres clés sont mesurés à l'aide de ces courbes : la température de décomposition  $T_{dec}$ , la température maximale atteinte lors de la décomposition  $T_{max}$  et la différence de température entre ces deux valeurs  $\Delta T_{max}$ . Des valeurs similaires sont mesurées pour la pression : la pression maximale atteinte  $P_{max}$ , la différence maximale de pression atteinte lors de la décomposition  $\Delta P_{max}$  et la différence de pression finale après décomposition due aux gaz générés par la décomposition de l'échantillon  $\Delta P$ . En supposant que les gaz libérés suivent la loi des gaz parfaits, la variation de quantité de matière en phase gazeuse  $\Delta n$  s'exprime alors comme suit :

#### I.4. Propriétés catalytiques des nanoparticules de bore amorphe

$$\Delta n = 2,045 * 10^5 * \frac{\Delta P}{T_{dec}}$$

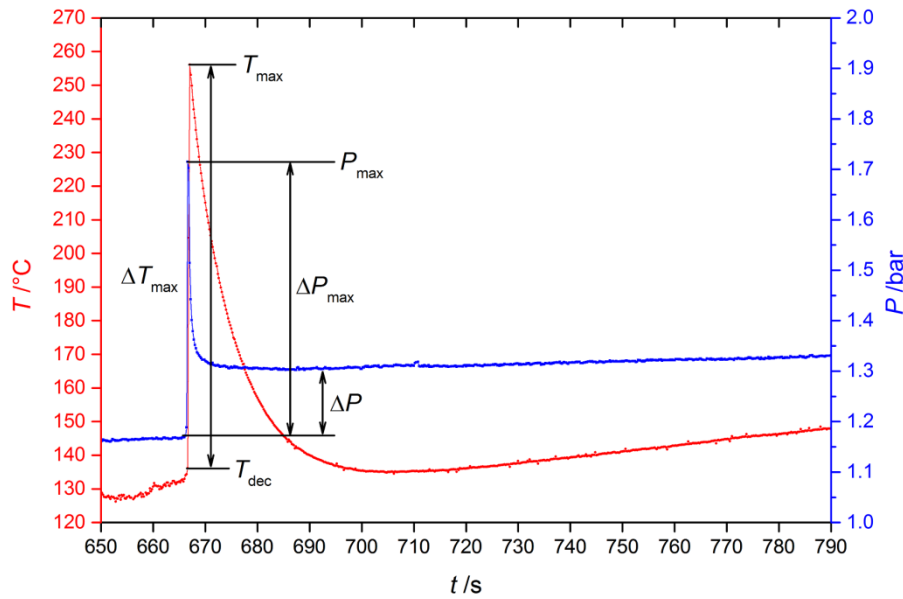


Figure I.24. Exemple d'évolution de température (en rouge) et de pression (en bleue) au sein du réacteur en fonction du temps d'un propergol chauffé à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

##### I.4.2.A. Décomposition du perchlorate d'aluminium

La décomposition de l'AP a été étudiée en présence de deux additifs en proportions variables : des nanoparticules commerciales d'aluminium (noté nAl<sub>40</sub>, SkySpring Nanomaterials, 40 à 60 nm de diamètre, pureté 99,7 %) et des nanoparticules de bore amorphe synthétisées en creuset molybdène selon le procédé optimisé de mise à l'échelle (noté nB<sub>am</sub>). Les conditions de décomposition testées sont résumées au Tableau I.11.

**Tableau I.11. Mélanges réalisés pour étudier la décomposition de l'AP en présence de deux additifs : nanoparticules d'aluminium commerciales et nanoparticules de bore amorphe synthétisées en creuset molybdène selon le procédé optimisé de mise à l'échelle.**

Additif	m <sub>additif</sub> (10 <sup>-3</sup> g)	m <sub>AP</sub> (10 <sup>-3</sup> g)	Ratio additif:AP	Ω (%)
-	-	25	-	0
nAl <sub>40</sub>	1,3	23,7	1:4,19	14,33
nAl <sub>40</sub>	5,9	19,1	1:0,74	80,72
nAl <sub>40</sub>	9,6	15,4	1:0,37	162,89
nB <sub>am</sub>	0,5	24,6	1:3,77	15,91
nB <sub>am</sub>	2,7	22,3	1:0,76	78,96
nB <sub>am</sub>	5,0	19,9	1:0,37	160,58

Les courbes de température (notée T<sub>2</sub>) et de pression (notée P<sub>1</sub>) au sein du réacteur lors de la décomposition de l'AP en présence d'aluminium sont représentées à la Figure I.25. Lors du chauffage jusqu'à 400 °C, aucune augmentation de température et de pression n'est observée ce qui laisse supposer qu'aucune décomposition n'a lieu. L'aluminium ne semble donc pas un additif efficace pour utiliser l'AP comme ergol.

#### I.4. Propriétés catalytiques des nanoparticules de bore amorphe

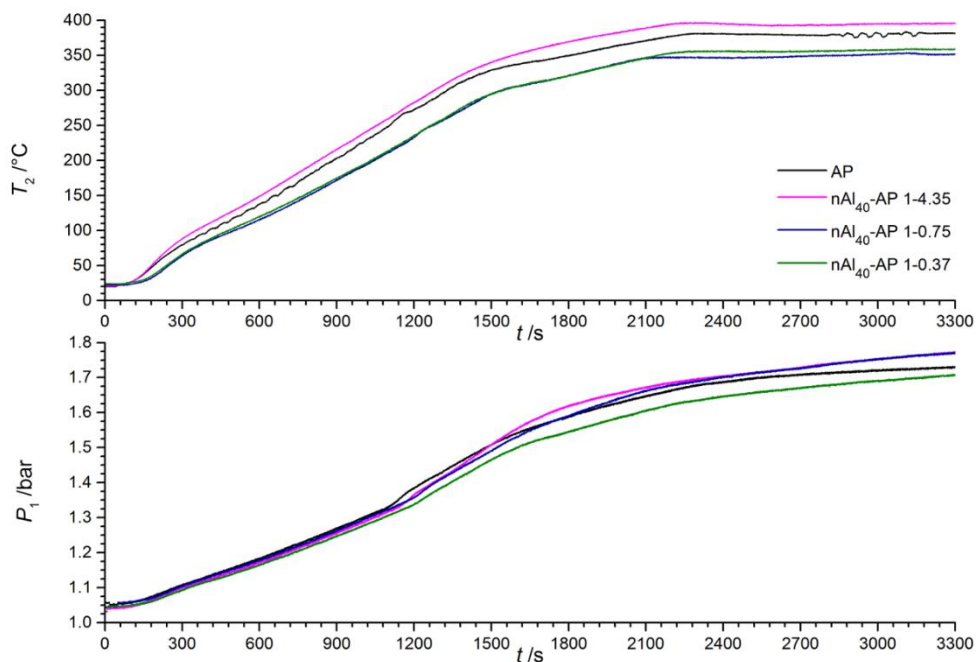


Figure I.25. Courbes de température et de pression au sein du réacteur lors de la décomposition de l'AP en présence d'aluminium.

Les courbes de température et de pression au sein du réacteur lors de la décomposition de l'AP en présence de nanoparticules de bore amorphe sont représentées à la Figure I.26. Notons que le pression diminue avec la quantité de bore car les courbes ne sont pas normalisées par rapport à la quantité de matière d'AP.

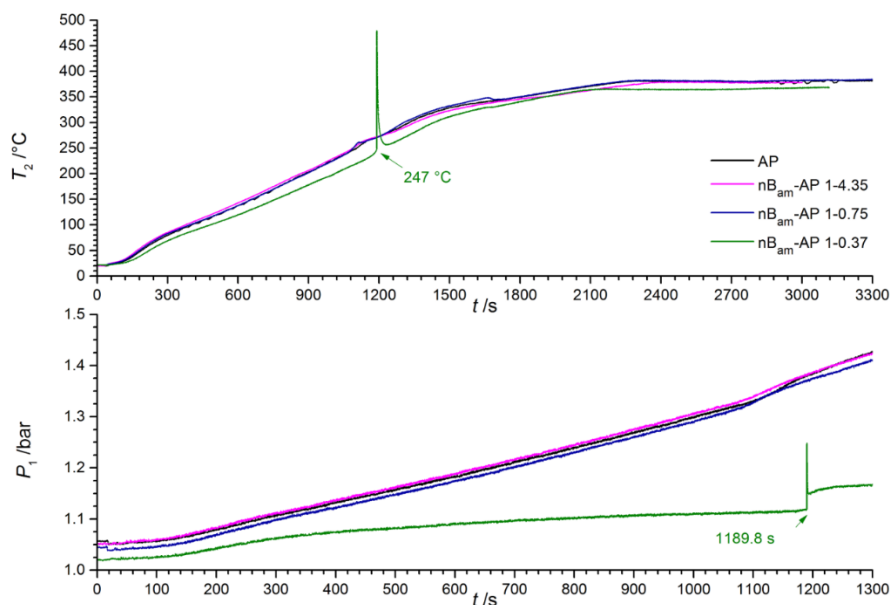


Figure I.26. Courbes de température et de pression au sein du réacteur lors de la décomposition de l'AP en présence de nanoparticules de bore amorphe.

Après tous les tests en présence d'AP, à l'ouverture du réacteur, une forte odeur de chlore se dégage et des traces de corrosion sont observées sur le couvercle du réacteur nécessitant un changement régulier des thermocouples (Figure I.27).

#### I.4. Propriétés catalytiques des nanoparticules de bore amorphe

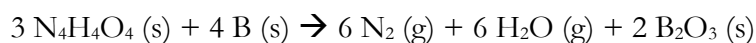


**Figure I.27. Couvercle du réacteur après chauffage d'un propergol contenant du perchlorate d'ammonium.**

Le seul mélange présentant une décomposition soudaine est le mélange nBam:AP avec le ratio 1:0,37 soit la plus forte proportion en bore. A 247 °C après 1190 secondes de chauffage, un phénomène exothermique a lieu. La température maximale atteinte au cours de la décomposition de l'AP  $T_{\max}$  vaut 479 °C pour une différence de pression  $\Delta P_{\max}$  de 0,130 bar. À l'aide de la loi des gaz parfaits, on trouve ainsi une quantité de gaz dégagé de 0,130 mmol qui correspond à l'AP introduit initialement (0,131 mmol). La décomposition de l'ergol est donc total mais pas celle du propergol, c'est-à-dire que les nanoparticules de bore n'ont pas été décomposées sous forme de gaz. Les nanoparticules d'aluminium n'ayant pas permis la décomposition de l'AP il semblerait que les nanoparticules de bore amorphe soient un additif très intéressant pour un propergol basé sur l'AP.

##### I.4.2.B. Décomposition de l'ADN

Des expériences de décomposition de l'ADN en présence des nanoparticules de bore amorphe synthétisées en creuset en carbone vitreux avaient été réalisées lors de la thèse de Guillaume Gouget<sup>2</sup>. Les conclusions de ces expériences étaient extrêmement prometteuses : la décomposition de l'ADN en présence de nanoparticules de bore menait à une production plus importante de gaz par rapport à l'ADN seul ce qui faisait de ces nanoparticules des candidats de choix comme additif de propergols<sup>1</sup>. La réaction mise en jeu est la suivante :



Cette étude a donc été poursuivie.

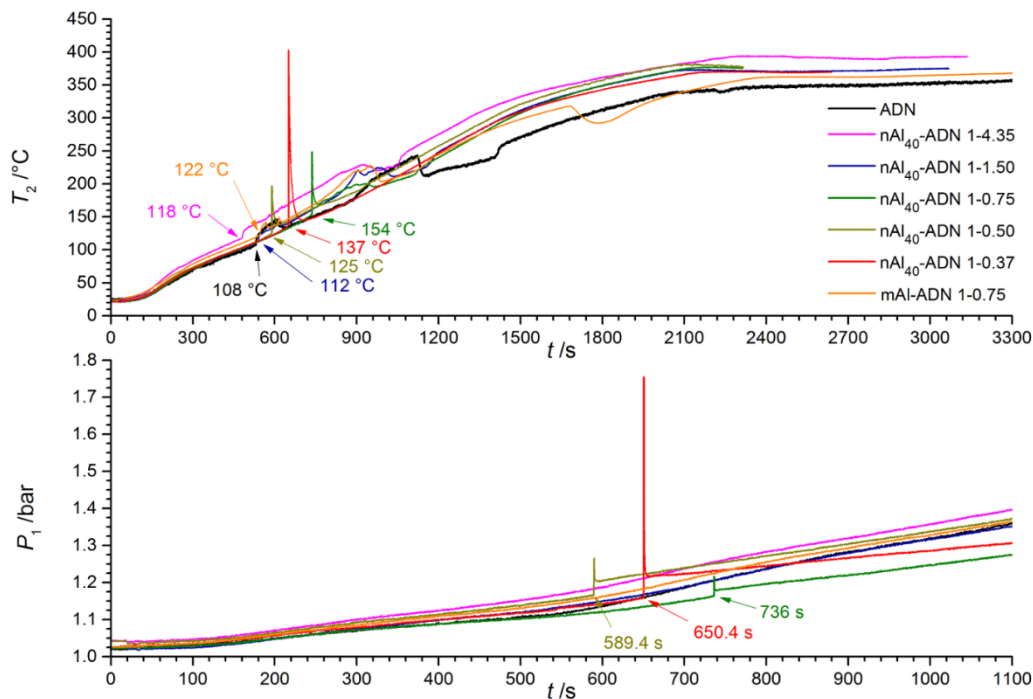
La décomposition de l'ADN a été étudiée en présence de trois additifs en proportions variables : de l'aluminium massif micrométrique commercial (noté mAl, Strem Chemicals, 44 $\mu\text{m}$  de diamètre, pureté 99,7 %), des nanoparticules commerciales d'aluminium (noté nAl<sub>40</sub>, SkySpring Nanomaterials, 40 à 60 nm de diamètre, pureté 99,7 %) et des nanoparticules de bore amorphe synthétisées en creuset molybdène selon le procédé optimisé de mise à l'échelle (noté nB<sub>am</sub>). Les conditions testées de décomposition sont résumées au Tableau I.12.



**Tableau I.12. Mélanges réalisés pour étudier la décomposition de l'ADN en présence de trois additifs : aluminium micrométrique et nanoparticules d'aluminium commerciaux et nanoparticules de bore amorphe synthétisées en creuset molybdène selon le procédé optimisé de mise à l'échelle.**

Additif	$m_{\text{additif}} (10^{-3} \text{ g})$	$m_{\text{ADN}} (10^{-3} \text{ g})$	Ratio additif:ADN	$\Omega$ (%)
-	-	25	-	0
mAl	5,6	19,5	1:0,76	99,05
nAl <sub>40</sub>	1,3	23,8	1:4,35	18,84
nAl <sub>40</sub>	3,2	21,7	1:1,50	50,86
nAl <sub>40</sub>	5,6	19,3	1:0,75	100,07
nAl <sub>40</sub>	7,6	17,5	1:0,50	149,79
nAl <sub>40</sub>	9,3	15,9	1:0,37	201,73
nB <sub>am</sub>	1,4	23,6	1:1,50	51,06
nB <sub>am</sub>	3,7	21,4	1:0,50	148,82

Les courbes expérimentales de pression au sein du réacteur lors de la décomposition de l'ADN en présence des deux additifs d'aluminium sont présentées à la Figure I.28. L'ADN pur et les mélanges avec les nanoparticules d'aluminium en ratio 1:4,35 et 1:1,50 ainsi que l'aluminium micrométrique présentent le même comportement (quatre premières lignes du Tableau I.12). La décomposition de l'ADN est lente. Pour les trois autres compositions de ratio nAl<sub>40</sub>:ADN 1:0,75, 1:0,50 et 1:0,37, plus riches en aluminium, une décomposition exothermique brutale est observée respectivement à 154, 125 et 137°C. Les températures et pressions caractéristiques de ces décompositions sont résumées au [Tableau I.13](#).



**Figure I.28. Température et pression mesurées dans le réacteur lors de la décomposition d'ADN en présence d'aluminium massif mAl et de nanoparticules d'aluminium nAl<sub>40</sub>.**

#### I.4. Propriétés catalytiques des nanoparticules de bore amorphe

L'ajout de nanoparticules d'aluminium à l'ADN permet donc une décomposition explosive seulement si l'aluminium est en excès (pours les ratios  $n_{Al_{40}}:ADN$  de 1:0,75, 1:0,50 et 1:0,37). La température de décomposition décroît avec l'augmentation de la teneur en additif. À composition égale en aluminium micrométrique (ratio  $mAl:ADN$  de 1:0,75) aucune réaction exothermique n'est observée. La granulométrie de l'aluminium, donc la surface de contact entre les réactifs, joue donc un rôle dans la décomposition de l'ADN.

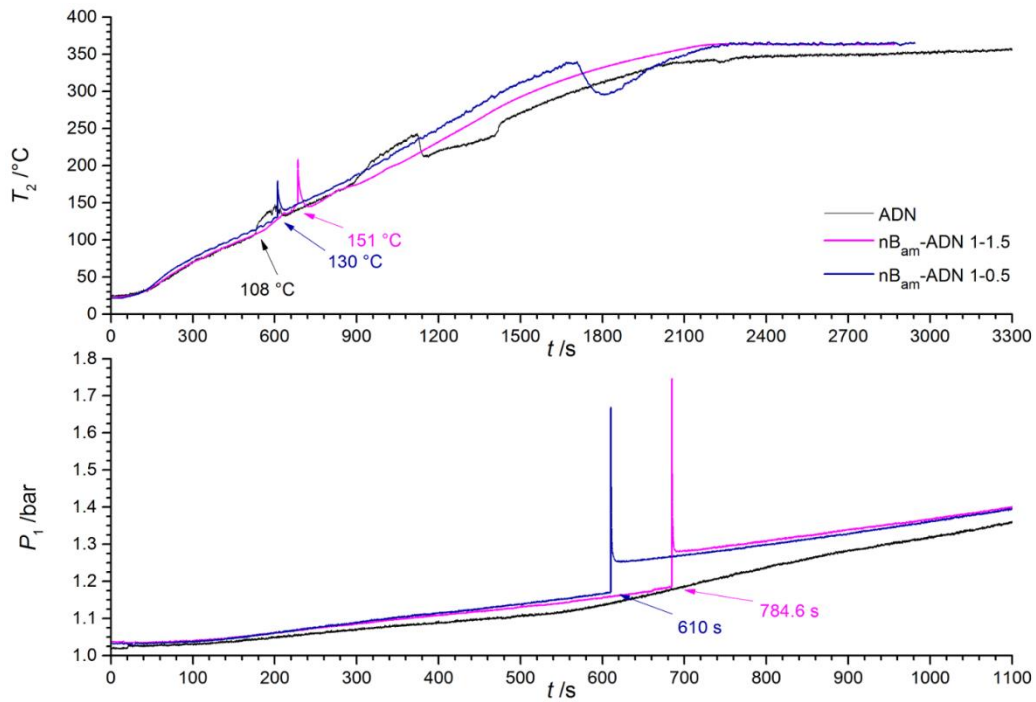
On peut calculer la quantité de gaz libéré au cours des expériences de décomposition explosive ainsi que le ratio de la quantité de gaz libéré par rapport aux quantités d'ADN ou de propergols ( $n_{tot}$ ) introduites. Après calcul, on s'aperçoit que seul la moitié de l'ADN a été décomposée pour l'expérience avec la plus faible teneur en aluminium (ratio 1:0,75) alors que la totalité de l'ADN s'est décomposée en phase gazeuse pour les compositions riches en aluminium (Figure I.30).

**Tableau I.13. Températures et pressions mesurées lors de différents tests de décomposition de l'ADN.  $n_{tot}$  est défini comme la somme de  $n_{additif}$  et de  $n_{ADN}$ .**

Additif	$n_{B_{am}}$	$n_{B_{am}}$	$mAl$	$n_{Al_{40}}$	$n_{Al_{40}}$	$n_{Al_{40}}$	$n_{Al_{40}}$	$n_{Al_{40}}$
Additif:ADN :	1:1,50	1:0,50	1:0,75	1:4,35	1:1,50	1:0,75	1:0,50	1:0,37
$n_{additif}$ (mmol)	0,129	0,342	0,208	0,048	0,119	0,208	0,282	0,345
$n_{ADN}$ (mmol)	0,190	0,173	0,157	0,192	0,175	0,156	0,141	0,128
$n_{tot}$ (mmol)	0,319	0,515	0,365	0,240	0,294	0,364	0,423	0,473
$\Omega$ (%)	51,06	148,82	99,05	18,84	50,86	100,07	149,79	201,73
$T_{dec}$ (°C)	151	130	-	-	-	154	125	137
$T_{max}$ (°C)	208	180	-	-	-	249	197	403
$\Delta T_{max}$ (°C)	57	50	-	-	-	95	72	266
$\Delta P_{max}$ (bar)	1,747	1,669	-	-	-	1,218	1,266	1,756
$\Delta P$ (bar)	0,095	0,083	-	-	-	0,015	0,038	0,058
$n_{gaz}$ (mmol)	0,458	0,421	-	-	-	0,072	0,195	0,289
$n_{gaz}/n_{ADN}$	2,411	2,451	-	-	-	0,462	1,383	2,258
$n_{gaz}/n_{tot}$	1,436	0,823	-	-	-	0,198	0,461	0,611

De même, deux tests de décomposition de l'ADN en présence de nanoparticules de bore amorphe ont été réalisés. Les températures et pressions caractéristiques de ces décompositions sont résumées au [Tableau I.13](#). Pour les deux ratios testés, 1:1,5 et 1:0,5, deux décompositions exothermiques présentant températures plus modérées qu'avec l'aluminium (respectivement  $T_{dec} = 151$  et  $130$  °C à  $t = 785$  et  $610$  secondes). Les pics de pression observés lors de la décomposition sont par contre aussi élevés qu'avec l'aluminium et sur une gamme de temps très restreinte : 0,2 seconde.

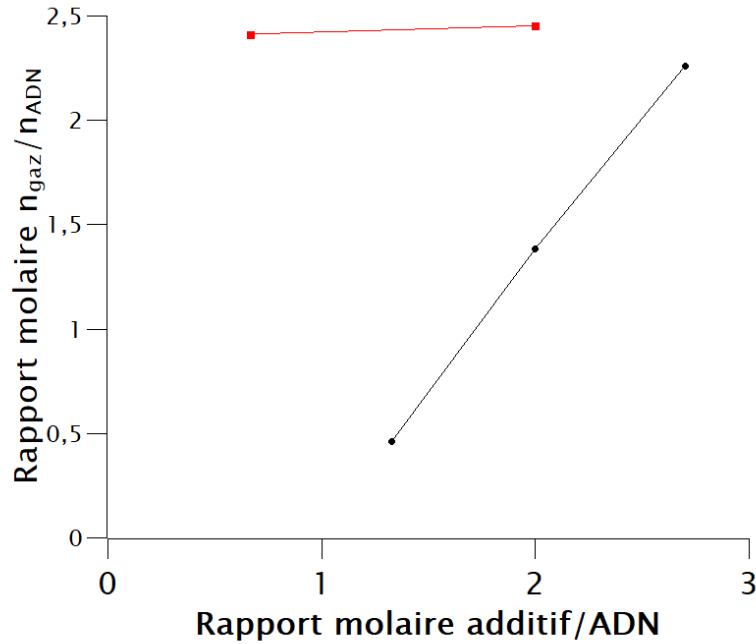
#### I.4. Propriétés catalytiques des nanoparticules de bore amorphe



**Figure I.29. Température et pression mesurée dans le réacteur lors de la décomposition d'ADN en présence de nanoparticules de bore amorphe.**

La quantité de gaz dégagé (Figure I.30) montre une décomposition totale de l'ADN même dans le cas d'un mélange en défaut en bore amorphe.

#### I.4. Propriétés catalytiques des nanoparticules de bore amorphe



**Figure I.30. Rapport molaire de la quantité de gaz dégagé sur la quantité d'ADN initial en fonction de la quantité de l'additif rajouté, en noir pour l'aluminium et en rouge pour le bore amorphe.**

Ces expériences de décomposition de propergols ont donc montré dans tous les cas que les nanoparticules de bore amorphe sont plus actives que l'aluminium en tant qu'additif. Dans le cas de l'AP, seul le mélange avec du bore contenu en excès a conduit à une décomposition explosive du propergol. Dans le cas de l'ADN, les mélanges contenant des nanoparticules d'aluminium en excès conduisent à une décomposition explosive mais il faut au moins deux fois plus d'aluminium que d'ADN pour assurer une décomposition complète de l'ergol. En revanche, le bore amorphe, même en défaut, conduit à une décomposition explosive et totale de l'ADN. Le matériau synthétisé dans des conditions de mise à l'échelle est cependant trop actif pour être utilisé en propulsion spatiale, où sa réactivité semble difficilement contrôlable. Cette réactivité élevée est liée non seulement à la surface spécifique élevée des poudres et à l'absence d'une couche passivante d'oxyde mais aussi possiblement à l'exothermicité élevée du bore.

#### Bilan :

- Les nanoparticules de bore amorphe activent la décomposition des propergols oxydant à base d'ADN ou d'AP.
- Les nanoparticules d'aluminium utilisées dans les propergols sont plus lourdes et entraînent un dégagement gazeux moins important que les nanoparticules de bore amorphe à ratio molaire égal.

### I.5. Conclusion intermédiaire

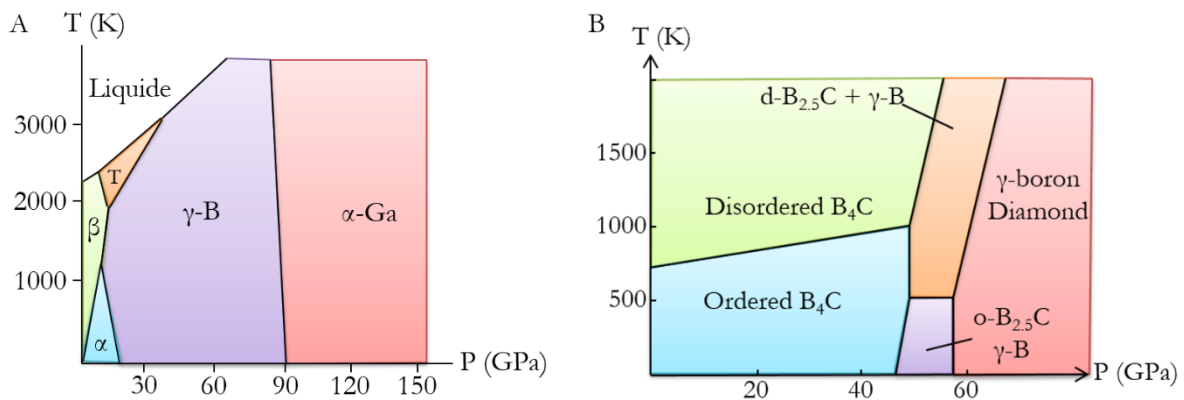
Dans la première partie de ce chapitre, la synthèse de nanoparticules de bore amorphe a été développée. D'environ 5 nm de diamètre et agrégées, ces particules forment un matériau nanostructuré de très grande surface spécifique. Très réactives en milieu oxydant (Figure I.17), les nanoparticules ont des propriétés catalytiques très intéressantes dans le domaine de la propulsion aérospatiale. L'optimisation des conditions de synthèse a été réalisée en vue d'une mise à l'échelle. Une attention toute particulière a été portée à la caractérisation de la composition de ces nanoparticules. En effet, la pureté des nanoparticules de bore est un point critique souvent juste effleuré dans la littérature (voir partie introduction). La présence d'environ 5 % atomique d'alcalins a été prouvée par différentes méthodes ainsi qu'une oxydation partielle des atomes de bore correspondant probablement à des liaisons bore-oxygène en surface des particules.

Dans la prochaine partie de ce chapitre, nous allons utiliser ces nanoparticules comme précurseurs amorphes afin d'explorer le diagramme des phases cristallines obtenues sous hautes pressions et hautes températures. Ce précurseur est une opportunité unique pour étudier l'influence de la nanostructure et de l'énergie de surface sur les phases riches en bore<sup>13</sup>. À notre connaissance, seules des études théoriques<sup>13</sup> ont été menées sur le sujet et aucune ne mentionne l'emploi des hautes pressions, paramètre pourtant capital dans l'obtention de solides riches en bore. De plus, l'utilisation de la pression limite la diffusion atomique devrait ainsi limiter la croissance des grains, permettant ainsi d'obtenir des matériaux nanostructurés.

## II. Cristallisation de l'amorphe sous hautes pressions et hautes températures

Le bore amorphe nanostructuré est une opportunité unique d'étudier la cristallisation de solides riches en bore en milieu confiné avec une énergie de surface élevée. L'influence du précurseur utilisé pour étudier le diagramme de phase (voir introduction) est cruciale et les nanoparticules synthétisées dans la partie I sont des précurseurs extrêmement originaux sous bien des aspects. Premièrement, le précurseur utilisé ici est complètement amorphe par DRX et diffraction électronique contrairement au bore « amorphe » commercial qui contient des domaines de bore  $\beta$ -B. De plus, il semblerait que la structure locale soit particulière au vu de la densité faible des nanoparticules, ce qui pourrait induire des cristallisations de phases originales et inattendues. Enfin la très grande surface spécifique développée par les nanoparticules offre une opportunité unique d'étudier l'influence de l'énergie de surface sur la cristallisation de solides riches en bore, étude qui n'a pour l'instant été que théorique<sup>13,14</sup>.

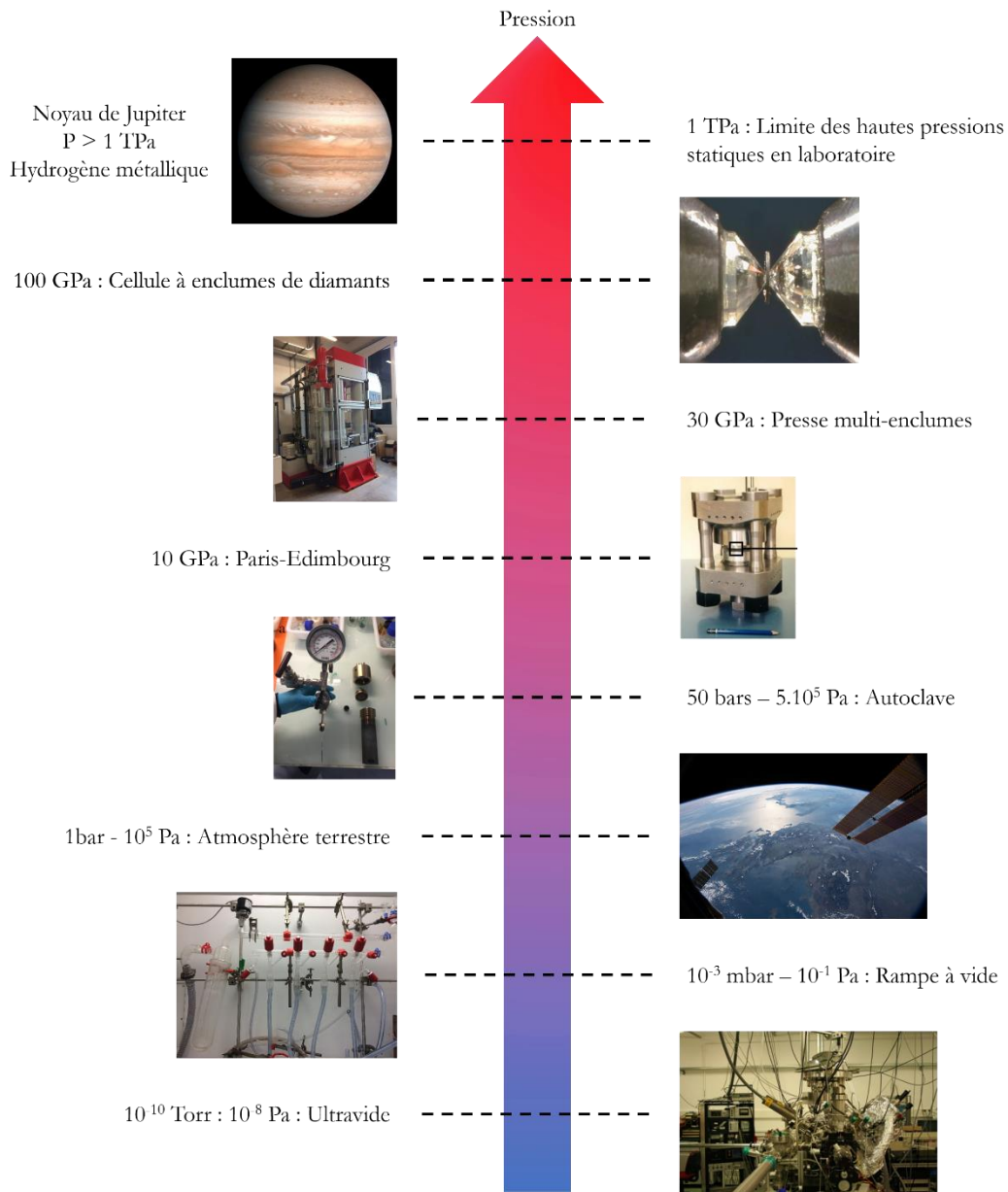
Pour toutes ces raisons, la cristallisation des nanoparticules de bore amorphes sous hautes pressions et hautes températures est étudiée dans cette partie. La pression est un paramètre clé lors de la cristallisation du bore. En effet, le diagramme de phase des solides riches en bore montre que la cristallisation et les transitions de phase nécessitent souvent l'application de hautes pressions de l'ordre du gigapascal (Figure I.31.A) pour atteindre une ligne de transition de phase. L'application de la pression permet aussi de limiter la diffusion atomique au sein des solides comme discuté en introduction. Cette diffusion limitée pourrait permettre de conserver la nanostructure initiale du matériau afin d'obtenir des matériaux cristallins riches en bore et nanostructuré.



### II.1. Mode opératoire

L'application de hautes pressions (HP) nécessite un appareillage particulier que nous détaillons dans cette partie. Un ordre de grandeur des différentes pressions statiques rencontrées est donné à la Figure I.32.

## II.1. Mode opératoire



**Figure I.32. Ordres de grandeur de pression**

Dans le diagramme de phase du bore montré en introduction, l'échelle de pression sur l'axe des abscisses est en gigapascals. Les hautes pressions auxquelles nous ferons référence dans ce manuscrit sont des pressions supérieures à 1 GPa et nécessitent l'utilisation de dispositifs expérimentaux particuliers. Trois grands type de presse ont été développés :

- La cellule à enclume de diamants permet d'atteindre des pressions jusqu'à 200 GPa en routine (même si des records existent à 1 TPa). En raison des très hautes pressions atteintes, le volume compressé est faible (quelques centaines de micromètres cubes, parfois moins) et l'échantillon n'est généralement pas récupéré après une expérience à haute pression et haute température (HPHT). Les caractérisations comme la DRX, la spectroscopie Raman et infrarouge ou la spectroscopie d'absorption X se font *in situ*.
- La presse multi-enclumes, beaucoup plus volumineuse, permet d'atteindre des pressions jusqu'à 20 GPa en routine. Le volume compressé est beaucoup plus élevé (quelques

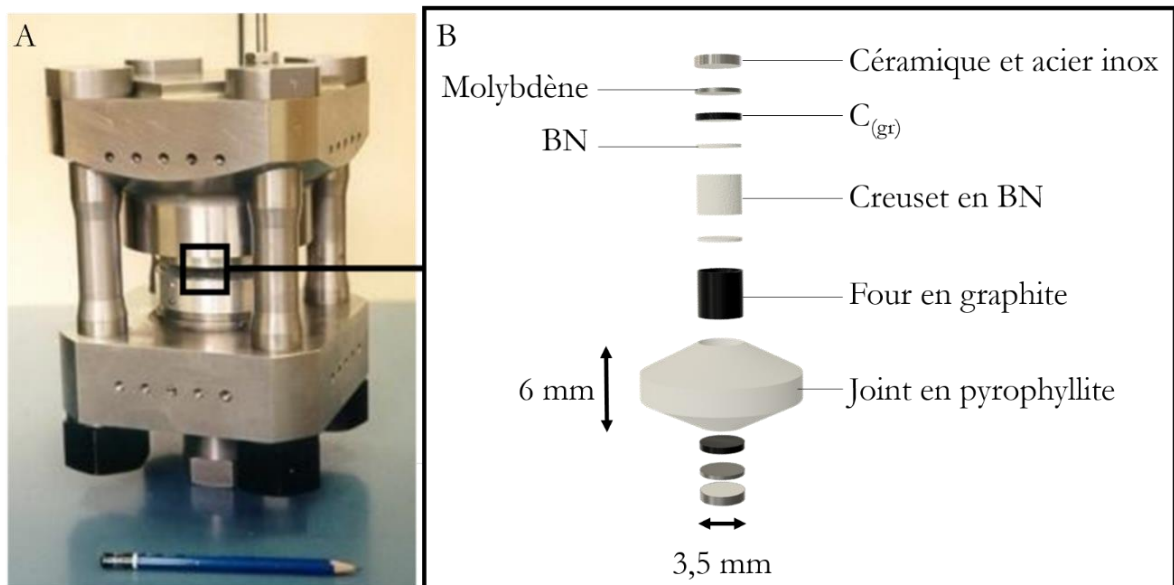
## II.1. Mode opératoire

millimètres cubes) et permet de récupérer l'échantillon après l'expérience HPHT. Toutes les caractérisations de routine au laboratoire sont alors accessibles *ex situ*.

- La presse Paris-Edimbourg (PE) permet d'atteindre des pressions jusqu'à 10 GPa. Le volume comprimé est lui aussi de quelques millimètres cubes et l'échantillon est caractérisable *ex situ* après l'expérience HPHT.

Au cours de cette thèse, le but est certes d'explorer les conditions de synthèse, mais aussi de développer des nouveaux matériaux. Nous nous limiterons donc dans ce manuscrit à l'utilisation de la presse Paris-Edimbourg et de la presse multi-enclumes afin d'isoler des échantillons sur lesquels toutes les caractérisations *ex situ* sont envisageables. Les expériences en multi-enclumes ont été réalisées au laboratoire Magmas et Volcans (LMV) à Clermont-Ferrand en partenariat avec Geeth Manthilake. En revanche, les expériences en presse Paris-Edimbourg sont accessibles en routine au laboratoire.

Pour chaque expérience en presse Paris-Edimbourg, un assemblage est construit (Figure I.33). Les dimensions caractéristiques de l'assemblage imposent la pression accessible expérimentalement. Afin de presser un volume suffisant pour une caractérisation complète sous atmosphère inerte, un joint en pyrophyllite de 10 mm de diamètre et présentant une cavité cylindrique de 3,5 mm de diamètre en son centre est utilisé (Assemblage 10/3,5 présenté à la Figure I.1). Le protocole de construction d'un assemblage haute pression de presse Paris-Edimbourg est le suivant. L'échantillon est pastillé puis introduit en boîte à gants dans un creuset en nitrure de bore (3 mm de diamètre sur 2 mm de hauteur) lui-même placé dans un four en graphite. Le creuset et le four sont fermés respectivement par des disques de nitrure de bore et de graphite. Le four chauffant par effet Joule, la conductivité électrique est assurée par deux disques de molybdène. Les pertes de chaleur sont limitées par deux disques de céramiques enchâssés dans des anneaux d'acier inoxydable AISI304. Tout ce dispositif est contenu au sein d'un joint de pyrophyllite 10/3,5 qui est placé à l'extérieur de la boîte à gants entre deux enclumes de carbure de tungstène dans la presse. Un protocole détaillé est fourni en annexe II.





## II.1. Mode opératoire

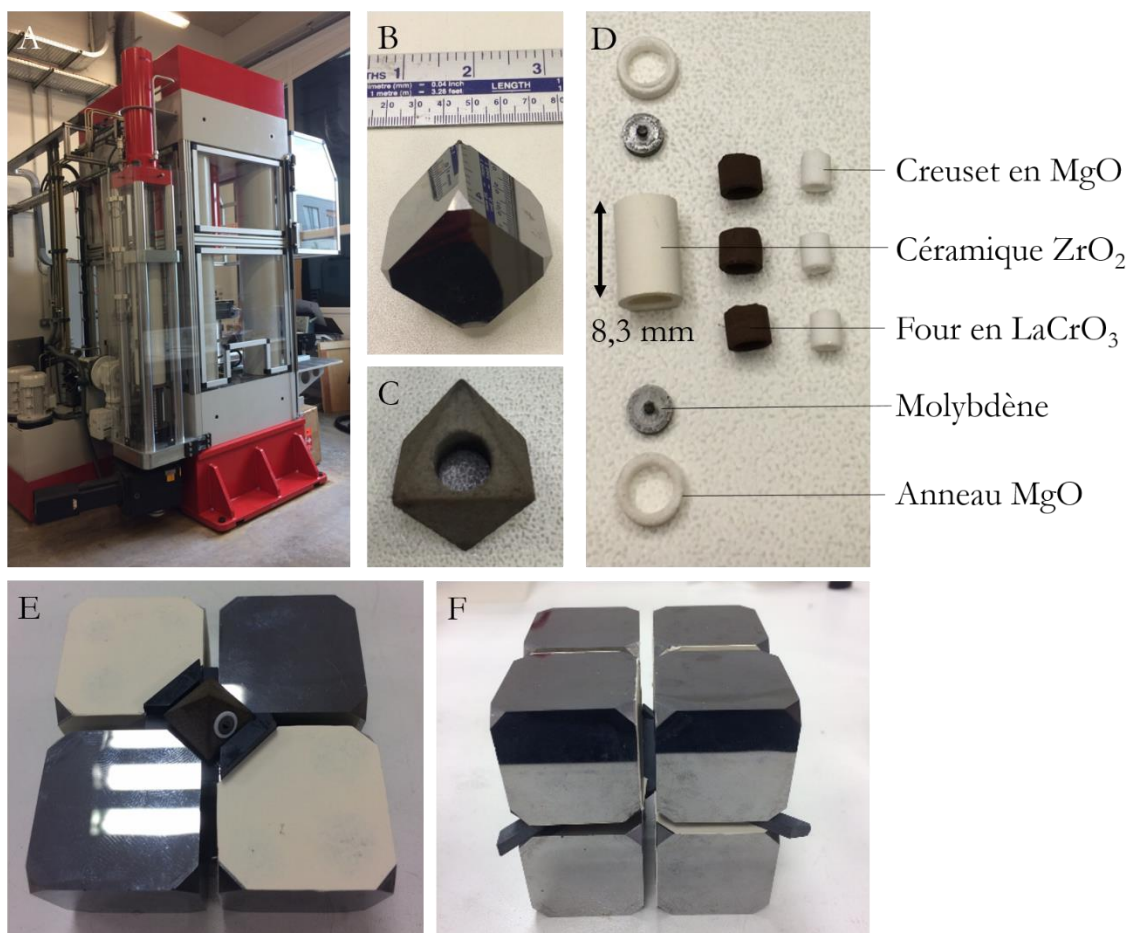
De même, pour chaque expérience en presse multi-enclumes, un assemblage est construit (Figure I.34). La pression accessible est imposée par la longueur de l'arête de l'octaèdre (Figure I.34.C) et la longueur de la troncature de l'enclume (Figure I.34.B). Les différentes pressions accessibles en fonction de ces deux tailles caractéristiques sont résumées au Tableau I.14. Le protocole de construction d'un assemblage haute pression d'une presse multi-enclumes est le suivant : les différentes pièces de l'assemblage sont recuites à 1000 °C pendant 12 heures afin d'en améliorer les propriétés mécaniques puis assemblées en boîte à gants. L'octaèdre de pyrophyllite contenant la poudre à presser est alors sorti de la boîte à gants et placé au centre de 8 enclumes cubiques tronquées puis pressé. Un protocole détaillé est fourni en annexe II.

**Tableau I.14. Taille caractéristiques des assemblages utilisés en presse multi-enclumes imposant le volume comprimé et la pression maximum atteinte. (LAO pour longueur de l'arête de l'octaèdre, LTE pour longueur de la troncature de l'enclume).**

Rapport LAO/LTE (mm)	Volume pressée (mm <sup>3</sup> )	Pression maximum (GPa)
25/15	2,4	8
18/11	1,8	11
14/8	0,67	15

A l'aide de ces deux dispositifs expérimentaux, la cristallisation des nanoparticules synthétisées dans la partie I est étudiée. A l'IMPMC en presse Paris-Edimbourg, les pressions et températures accessibles vont de la pression ambiante jusqu'à 5 GPa en routine (des pressions plus extrêmes sont possibles mais risquent d'endommager à long terme les enclumes) et de la température ambiante jusqu'à 1800 °C. Au LMV en multi-enclumes, les pressions accessibles vont jusqu'à 14 GPa dans la même gamme de température (pour des volumes d'échantillons acceptables). Dans la partie II.2., la cristallisation des nanoparticules synthétisées dans l'eutectique LiI/KI en creuset carbone encore entourées de molécules de méthanol sera étudiée. Dans la partie II.3., des expériences de cristallisation sur les nanoparticules synthétisées en creuset molybdène dans l'iodure de sodium seront réalisées.

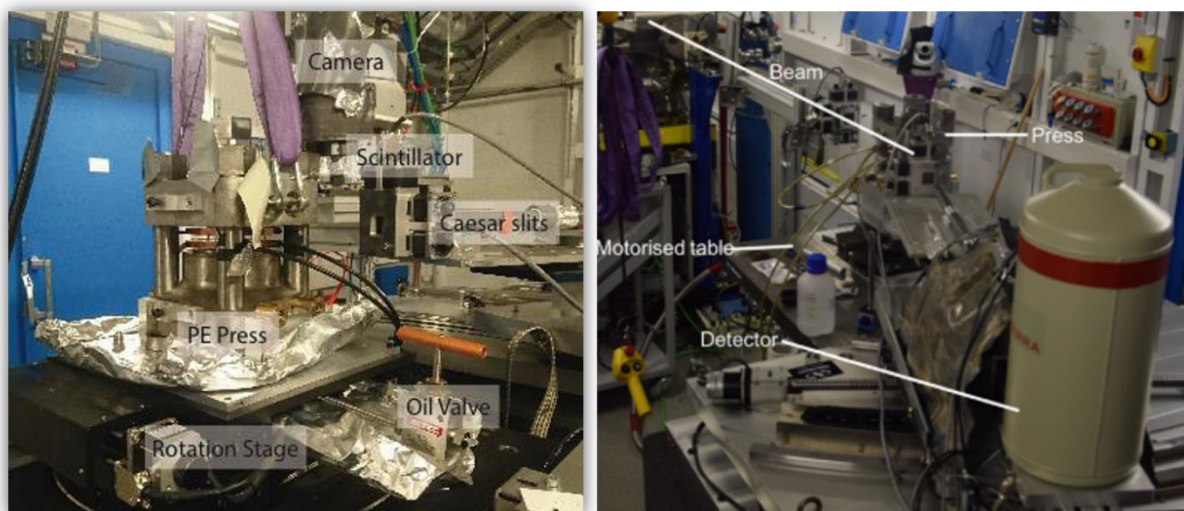
## II.1. Mode opératoire



## II.2. Diagramme de spéciation en creuset carbone

Les nanoparticules étudiées dans cette sous partie ont une formule approximative  $B_{0,90}C_{0,03}K_{0,06}Na_{0,01}$  et sont entourées de méthanol car seulement séchées à 40 °C sous vide pendant 2 heures. Afin de cibler les conditions adéquates de cristallisation, des expériences de diffraction des rayons X sont réalisées *in situ* au sein de la presse Paris-Edimbourg au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière PSICHE. Toutes les expériences en presse Paris-Edimbourg ont été réalisées à 5 GPa afin d'utiliser des assemblages 10/3,5. Le diagramme de spéciation présenté dans cette partie II.2. a été tracé pendant mon stage de deuxième année de master, mon début de doctorat et les expériences ont été réalisées de concert avec Rémi Grosjean, ancien doctorant du laboratoire.

### II.2.1. Expérience *in situ* au synchrotron SOLEIL



**Figure I.35. Photos du montage expérimental utilisé sur la ligne de lumière PSICHE au synchrotron SOLEIL.**

Le montage expérimental utilisé sur PSICHE (Figure I.35) mesure la diffraction *in situ* en mode dispersion d'énergie dans l'assemblage pressé à 5 GPa dans la presse Paris-Edimbourg. Le faisceau utilisé est en effet un faisceau polychromatique (lumière dite « blanche ») et le signal diffracté est collecté à un angle fixe en fonction de l'énergie, autrement dit de la longueur d'onde. Ce système assure une diffraction rapide (environ 30 secondes par spectre) mais ne fournit pas des intensités relatives correctes entre les différents pics de diffraction. En effet, l'intensité du faisceau incident est fonction de la longueur d'onde. On peut donc suivre en temps réel les modifications de cristallinité de l'échantillon sous pression avec la température mais les diagrammes obtenus ne sont pas exploitables pour résoudre des structures. Un système permettant d'enregistrer des diagrammes de diffraction 2D en fonction de l'énergie et de l'angle existe (système CAESAR). Ce système permet de s'affranchir du problème des intensités relatives entre les pics de diffraction mais nécessite un temps d'acquisition d'environ 30 minutes par diagramme ce qui n'est pas compatible avec l'évolution temporelle du système étudié dans cette thèse.

Les diagrammes de diffraction acquis *in situ* en fonction de la température sont présentés à la Figure I.36. Bien qu'enregistrés en fonction de l'énergie, les diagrammes de DRX sont ici tracés en fonction de  $2\theta$  (longueur d'onde du cuivre). Avant 1200 °C aucun pic de diffraction dû à la cristallinité de l'échantillon est observé. Seuls des pics attribués au joint et à la fluorescence X de l'iode sont présents. Aux alentours de 1227 °C, la cristallisation d'une première phase, indexée par des étoiles, est observée. Vers 1330 °C une seconde phase cristallise, indexée par des disques.

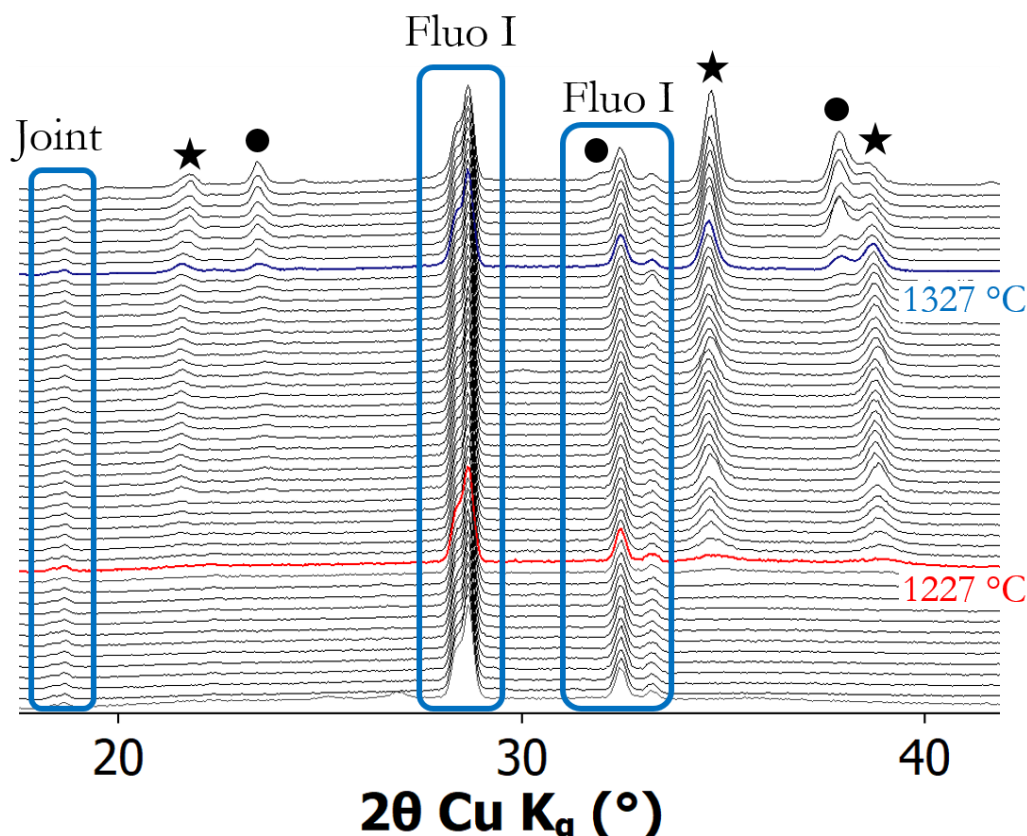
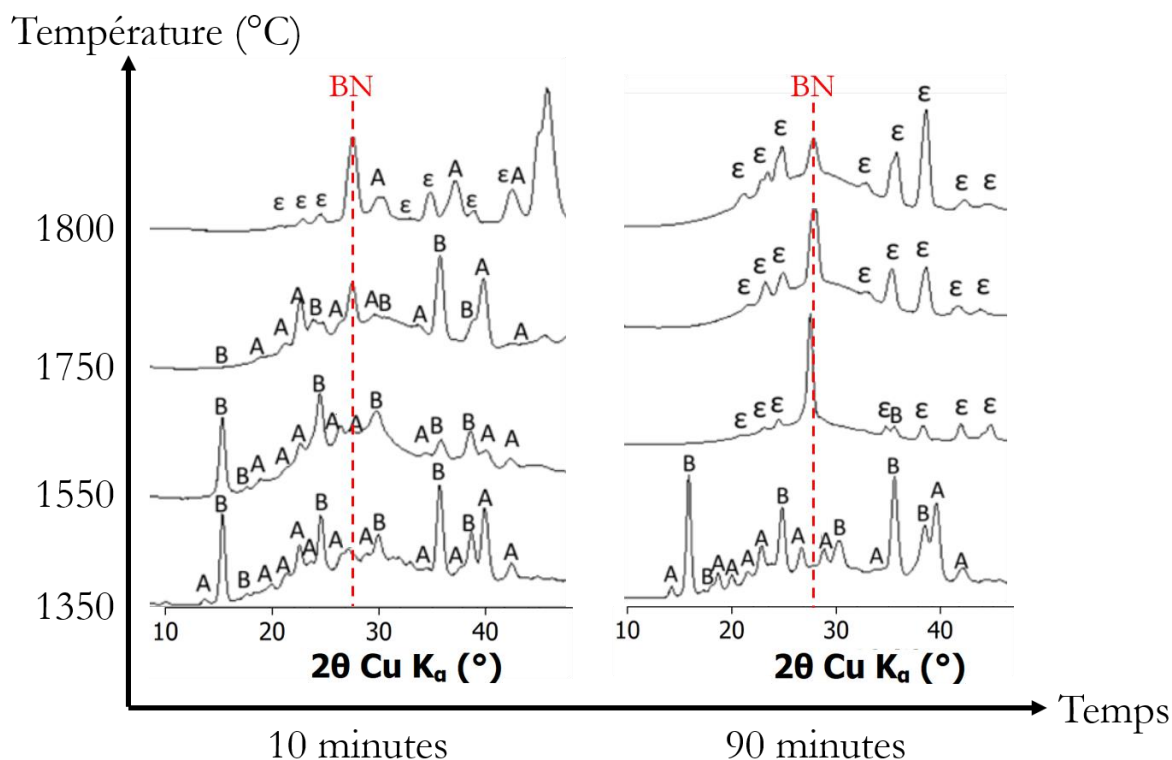


Figure I.36. Diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* à 5 GPa en fonction de la température. Le signal de diffraction du joint en pyrophyllite (joint) et la fluorescence X de l'iode (Fluo I) sont entourés en bleu. Le diagramme de diffraction montrant la première cristallisation aux alentours de 1500 K est tracé en rouge et les pics de diffraction sont indexés par des étoiles. Le diagramme de diffraction montrant la seconde cristallisation aux alentours de 1600 K est tracé en bleu et les pics de diffraction de la seconde phase sont indexés par des disques.

Cette expérience réalisée au synchrotron permet de cibler des conditions de travail *ex situ* afin d'isoler et d'étudier les solides cristallins. A 5 GPa, il y a cristallisation du précurseur au-dessus de 1300 °C et *a priori* plusieurs phases cristallines sont accessibles.

### II.2.2. Expériences *ex situ* : diagramme de spéciation à 5 GPa

Afin de rationaliser les expériences de cristallisation *in situ*, le tracé d'un diagramme de spéciation *ex situ* a été entrepris. Des expériences de cristallisation en fonction de deux paramètres, temps et température de chauffage, ont été réalisées. Quatre températures de chauffage ont été choisies : 1330, 1530, 1730 et 1800 °C ainsi que deux temps pour les paliers de température : 10 et 90 minutes. Dans toutes les expériences, la rampe de chauffage a été fixée arbitrairement à huit minutes. Les diagrammes de diffraction des rayons X des espèces obtenues après ces expériences sont présentés à la Figure I.37, adaptée du manuscrit de thèse de Rémi Grosjean<sup>3</sup>.



**Figure I.37. Diagrammes de diffraction des rayons X du bore amorphe synthésisé en creuset carbone dans LiI/KI, pressé à 5 GPa, et chauffé à différentes températures pendant différents temps. La position du pic du nitrure de bore est indiquée en rouge<sup>3</sup>.**

En plus du nitrure de bore provenant du creuset utilisé dans l'assemblage haute pression, trois familles de pics sont présentes dans ces expériences de cristallisation. À 1350 °C après dix minutes de chauffage, deux familles de pics correspondant à une phase non référencée dans la littérature (dont les pics de diffraction sont signalés par un A) et une phase isostructurale du dodécaborane de potassium  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  (dont les pics de diffraction sont signalés par un B) sont présentes. Lorsque la température augmente, la phase isostructurale du borane disparaît au profit de la phase inconnue et d'une phase isostructurale d'un carbure de bore (dont les pics de diffraction sont signalés par un  $\epsilon$ ). Ce phénomène se retrouve avec l'augmentation du temps de chauffage et à partir de 1750 °C et 90 minutes de chauffage, seule la phase isostructurale du carbure de bore est encore présente. Les deux structures cristallographiques obtenues sont présentées à la Figure I.38 et un diagramme schématique de spéciation est donnée à la Figure I.39.

## II.2. Diagramme de spéciation en creuset carbone

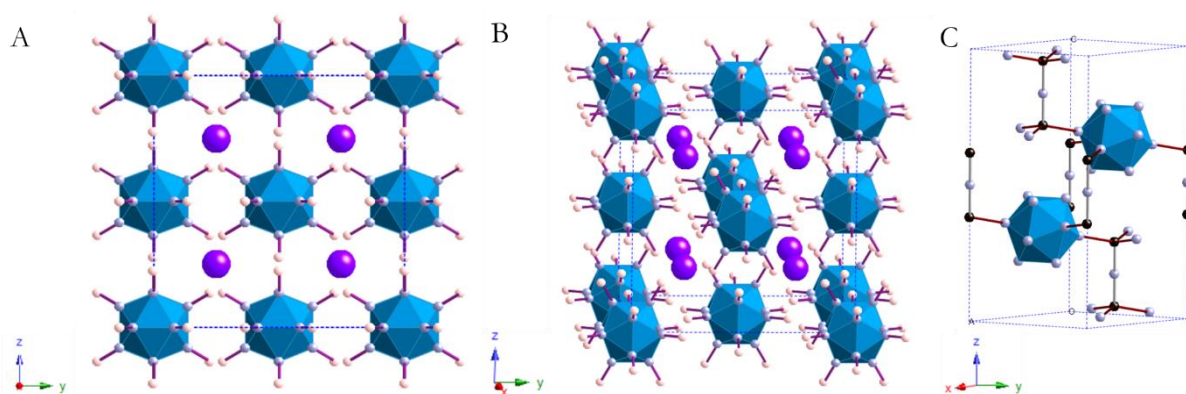


Figure I.38. Structures cristallographiques identifiées lors de la cristallisation du bore amorphe. (A) et (B) : Structure de  $K_2B_{12}H_{12}$  (ICSD98616). C : Structure de  $B_{13}C_2$  (ICSD162941). Les atomes d'hydrogène, bore, carbone et potassium sont respectivement en blanc, bleu, noir et gris.

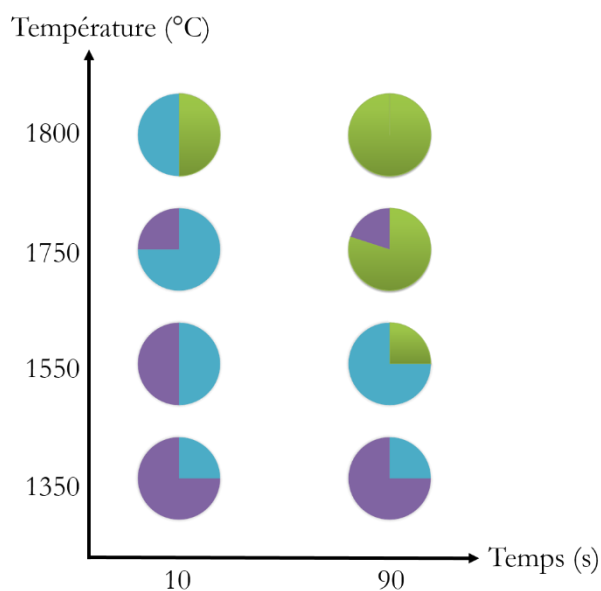


Figure I.39. Diagramme de spéciation obtenu après les expériences de cristallisation du bore amorphe synthétisé en creuset carbone dans LiI/KI. Les pourcentages donnés sont uniquement qualitatifs et estimés à partir des intensités relatives des pics de DRX. Les zones en violet, bleu et vert correspondent respectivement à la présence de  $K_2B_{12}H_{12}$ , à une phase non référencée et à une phase isostructurale de  $B_4C$ .

Au vu de ce diagramme, des expériences complémentaires ont été menées à 14 GPa afin de mieux appréhender le système et essayer d'isoler toutes les phases indexées à 5 GPa. Aucune expérience ne nous a permis d'isoler la phase non référencée dans la littérature. En revanche, des conditions expérimentales ont été trouvées permettant d'isoler la phase isostructurale du borane. Cette expérience est présentée dans la partie II.2.3.

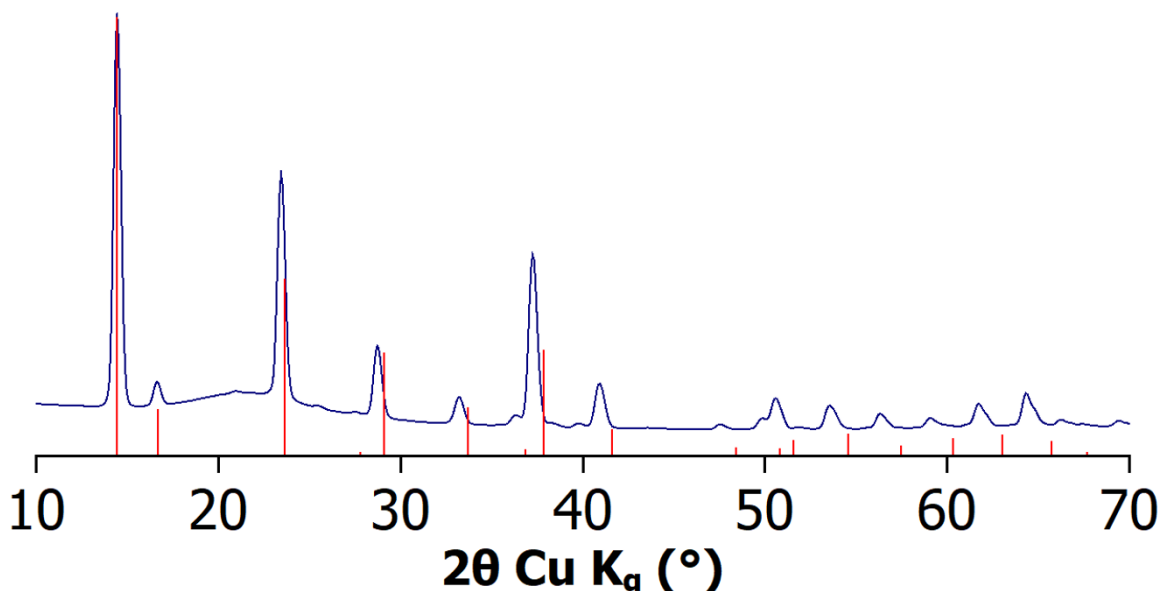
**Bilan :**

- Le synchrotron permet de cibler des conditions de cristallisation *ex situ* en réalisant la diffraction *in situ* pendant le chauffage sous pression
- Un diagramme de spéciation a été tracé *ex situ* en fonction de la température et du temps de chauffage à 5 GPa. Trois phases différentes apparaissent sur ce diagramme.

**II.2.3. Expérience à 14 GPa en presse multi-enclumes**

Une expérience de cristallisation des nanoparticules de bore amorphe synthétisées en creuset carbone dans le mélange eutectique LiI/KI a été réalisée à plus haute pression, 14 GPa. L'échantillon après récupération est de couleur orange. Le diagramme de diffraction de l'échantillon obtenu après chauffage pendant 90 minutes à 1800 °C sous une pression de 14 GPa est présenté à la Figure I.40. Une phase isostructurale de  $K_2B_{12}H_{12}$  est obtenue bien qu'on observe un léger décalage entre le diagramme expérimental et la référence. Ce décalage peut s'expliquer soit par une incertitude expérimentale sur la position en  $2\theta$  des pics soit par une modification de la maille cristallographique. Les nanoparticules amorphes initiales ont pour composition  $B_{0,90}C_{0,03}K_{0,06}Na_{0,01}$ . On peut ainsi imaginer la cristallisation d'un carbo-dodécaborane d'alcalins de formule  $K_{2-x}Na_xB_{12-y}C_yH_{12}$ , ou d'un composite  $K_2B_{12}H_{12}$ /carbone.

Contrairement aux expériences à 5 GPa, dans ces conditions de plus haute pression, ce n'est plus la phase isostructurale de  $B_{13}C_2$  (en vert sur la Figure I.39) mais la phase isostructurale de  $K_2B_{12}H_{12}$  (en jaune sur la Figure I.39) qui est obtenue. En presse multi-enclumes, la cristallisation est retardée en raison de la diffusion atomique limitée sous une pression élevée.

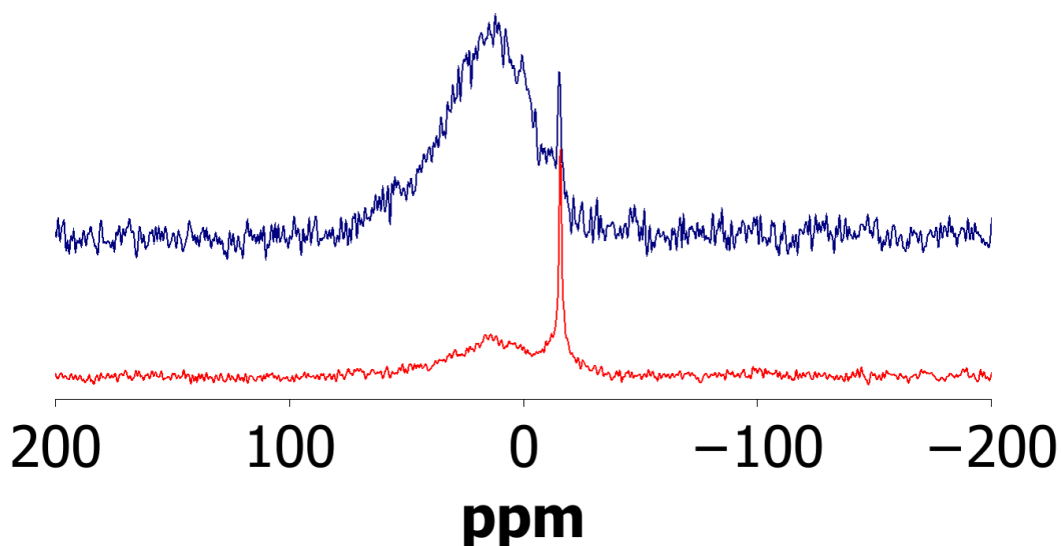


**Figure I.40. Diagramme de DRX du bore amorphe synthétisé en creuset carbone dans LiI/KI, pressé à 14 GPa, et chauffé à 1800 °C pendant 90 minutes. Le diagramme de référence de  $K_2B_{12}H_{12}$  est tracé en rouge.**

Afin de confirmer la présence d'un borane, inattendu à de telles températures, des mesures de RMN à l'état solide  $^{11}B$  ont été réalisées. Le spectre de l'échantillon présente deux contributions : un pic fin vers -15 ppm et un pic large centré vers 12 ppm. Ces deux pics sont observés dans le

## II.2. Diagramme de spéciation en creuset carbone

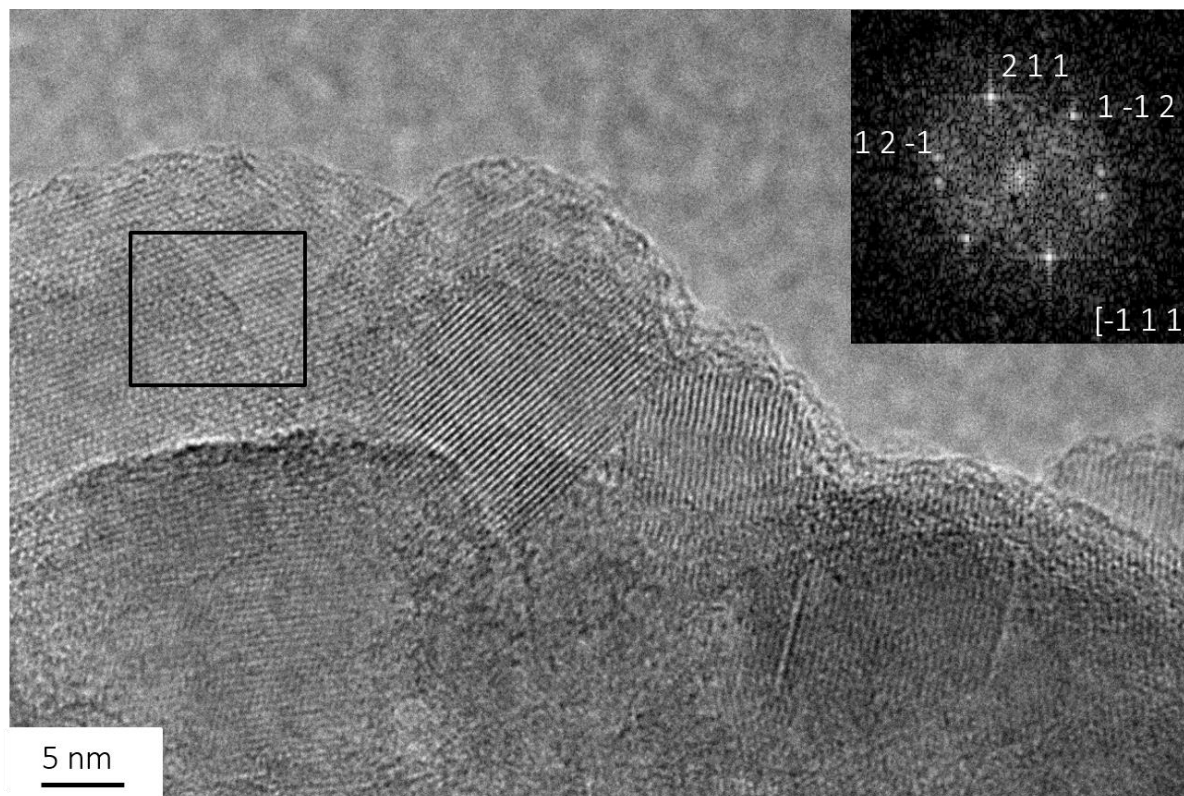
dodécaborane de potassium commercial. Le ratio de l'aire entre ces deux pics est en revanche différent entre l'échantillon commercial et celui synthétisé. On peut ainsi imaginer la présence d'une phase amorphe, non détectable par DRX, qui donnerait la couleur orange à l'échantillon synthétisé sous haute pression. En effet, la poudre commerciale de  $K_2B_{12}H_{12}$  étant blanche, la différence de couleur pourrait provenir d'une phase amorphe. Une autre explication plausible à cette différence de couleur est la présence de défauts (teneur en alcalins par exemple) au sein de l'échantillon synthétisé.



**Figure I.41. Spectres RMN  $^{11}B$  des nanoparticules de bore pressées à 14 GPa et chauffées à 1800 °C pendant 90 minutes (en bleu) et de  $K_2B_{12}H_{12}$  commercial (en rouge).**

Le TEM montre que malgré 90 minutes de chauffage à 1800 °C, le matériau obtenu est constitué de nanoparticules (Figure I.42). Les particules ont une taille caractéristique d'environ 30 nanomètres de diamètre et la diffraction électronique confirme la structure obtenue par DRX. La pression extrême a permis de limiter la croissance des nanoparticules au cours du recuit et de la cristallisation.

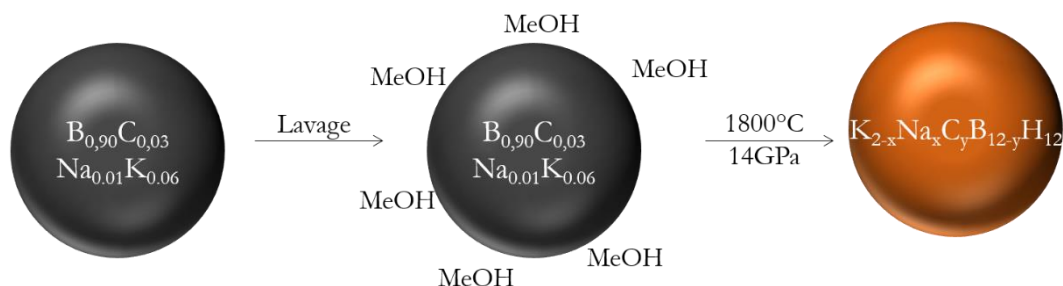




**Figure I.42.** Image HRTEM de nanoparticules de  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  obtenues après 90 minutes de chauffage à 1800 °C à 14 GPa pour un échantillon lavé au méthanol. La transformée de Fourier en insert est indexée selon la structure de  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .

La présence d'hydrogène dans la phase obtenue après cristallisation permet de proposer une hypothèse sur les transformations subies par les nanoparticules (Figure I.43). Le nanomatériau amorphe obtenu en sels fondus est d'abord lavé avec du méthanol. Après lavage et sans séchage à haute température (150 °C), les particules de très grande surface spécifique sont entourées de molécules de méthanol adsorbées à la surface (Figure I.10). Lors du chauffage sous pression en système fermé, le méthanol ne peut pas s'évaporer comme lors du séchage des particules mis au point dans la partie I. L'hydrogène provenant du méthanol s'incorpore lors de la cristallisation du matériau pour former un borane sous haute pression. La composition exacte du borane n'est pas connue mais le carbone présent dans le précurseur initial pourrait mener à la formation d'un carborane contenant des icosaèdres  $\text{B}_{11}\text{C}$  et  $\text{B}_{10}\text{C}_2$  (ou d'un mélange borane-carborane). L'application de la pression au cours du chauffage permet de fortement limiter la croissance des particules : après 90 minutes à 1800 °C, les nanoparticules sont en effet passées d'une taille moyenne d'environ 5 nm à 30 nm, ce qui représente une faible croissance compte tenu de la température de chauffage.

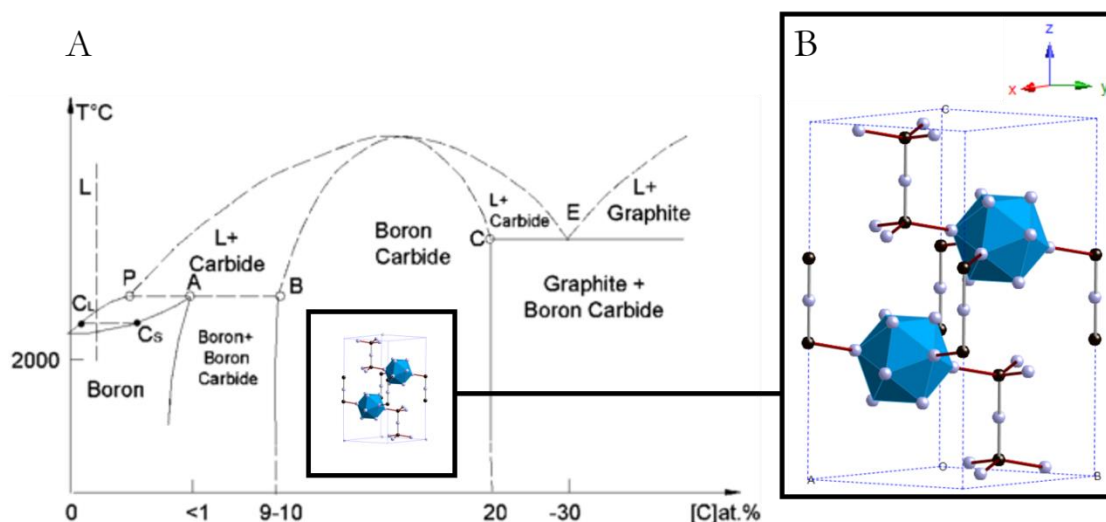
## II.2. Diagramme de spéciation en creuset carbone



**Figure I.43. Transformations des nanoparticules synthétisées en sels fondus, lavées au méthanol puis pressées à 14 GPa et chauffées à 1800 °C pendant 90 minutes.**

## II.3. Carbure de bore ou bore $\epsilon$ -B ?

Revenons maintenant sur la phase isostructurale d'un carbure de bore obtenue à 5 GPa et discuté plus haut sur la base des Figure I.37 et Figure I.39. Le diagramme de phase simplifié bore-carbone est représenté à Figure I.44 (les carbures de bore seront détaillés dans l'introduction du chapitre IV). Il existe une solution solide bore-carbone entre 8 et 21 % de carbone présentant une structure rhomboédrique. Comme mentionné dans l'introduction, il existe un allotrope métastable, nommé  $\epsilon$ -B, qui possède une structure très similaire, les atomes de carbone étant remplacés par des atomes de bore<sup>17</sup>.



**Figure I.44. A : Diagramme de phase bore-carbone<sup>18</sup>. B : Structure cristallographique de la solution solide de carbure de bore. Les atomes de bore et de carbone sont respectivement en gris et noir.**

La distinction expérimentale entre le carbure et l'allotrope est compliquée. Comme mentionné dans la partie I, il est difficile de mesurer le ratio bore:carbone au sein d'un matériau *a fortiori* sur un petit volume pressé en presse Paris-Edimbourg. Les structures ainsi que les densités électroniques du bore et du carbone étant similaires, les diagrammes de diffraction des rayons X sont semblables (Figure I.45). Par exemple, le faible écart entre les deux diagrammes DRX au niveau du pic le plus intense à 37 degrés ( $\text{Cu } K_\alpha$ ) est d'environ 0,5 degrés, du même ordre de grandeur qu'un élargissement du pic attendu pour des cristallites de structure  $B_4C$  de 40 nm.

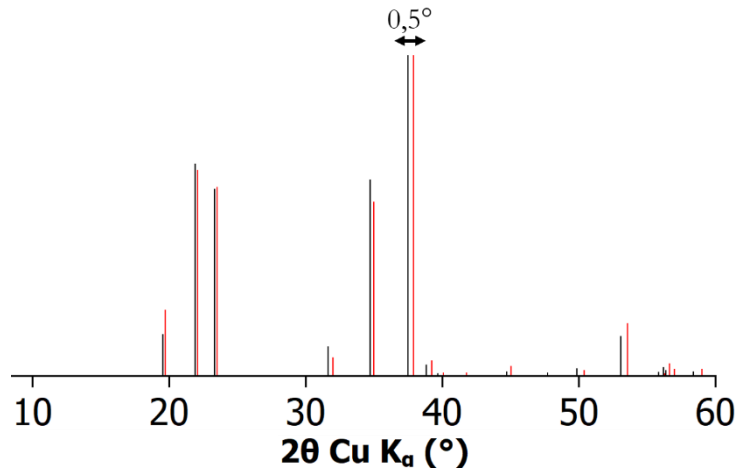


Figure I.45. Diagrammes de diffraction calculés des rayons X de B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> (en noir ICSD162941) et du bore  $\epsilon$ -B (en rouge ICSD189437)

Le diagramme de DRX des matériaux obtenus à 5 GPa, après 90 minutes de chauffage à 1800 °C est présenté à la Figure I.46. Une phase isostructurale de B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> est obtenue avec une impureté de nitrure de bore. Cette impureté provient du creuset de l'assemblage haute pression utilisé pour les expériences réalisées en presse Paris-Edimbourg.

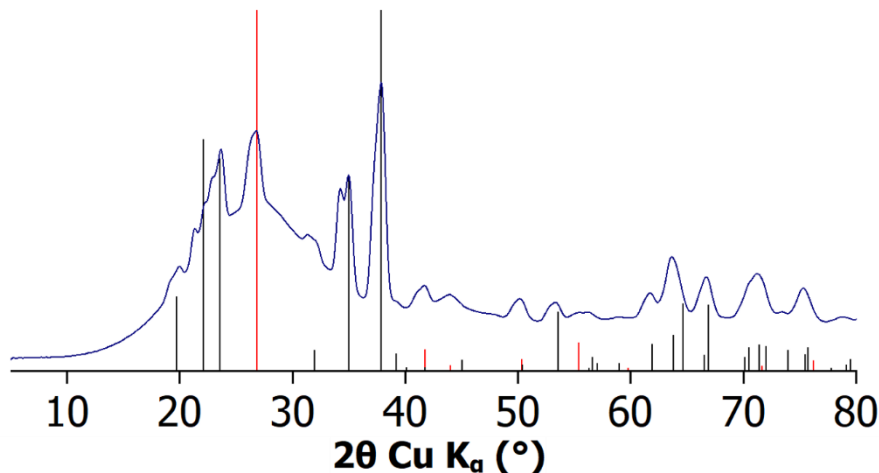


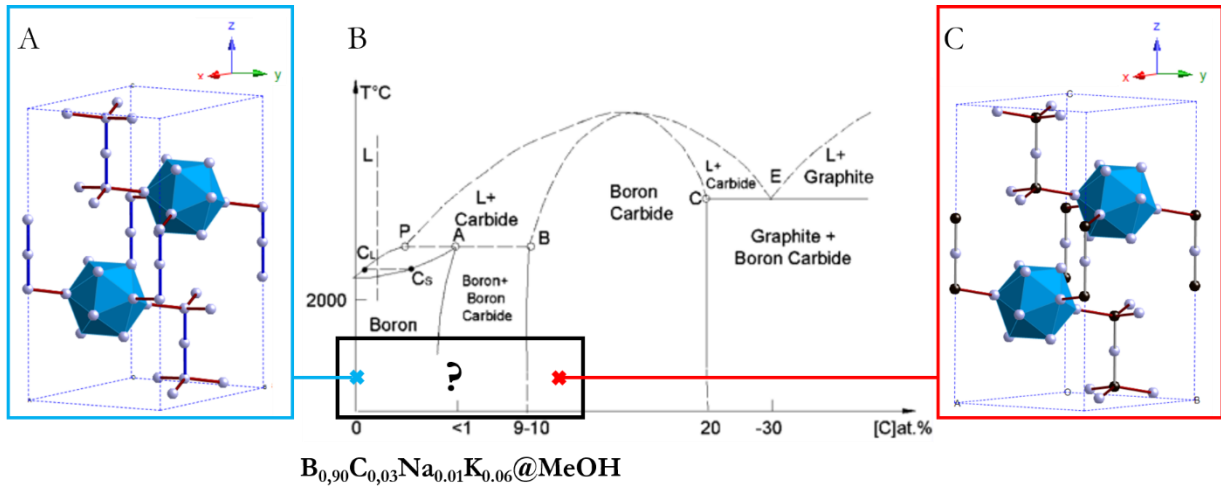
Figure I.46. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre pressée à 5 GPa et chauffée à 1800 °C pendant 90 minutes. Les références du bore  $\epsilon$ -B (ICSD189437) et du nitrure de bore (ICSD240996) sont tracées respectivement en noire et rouge.

Il est difficile d'identifier avec précision quelle phase est obtenue sur la base de la DRX : est-ce une solution solide de carbure de bore, le bore  $\epsilon$ -B ou bien un mélange de ces deux phases ? En effet, il existe deux sources de carbone potentielle dans la synthèse des nanoparticules :

- Dans la partie I, nous avons montré par spectroscopie Raman la présence de carbone vitreux issu du creuset au sein de la poudre avant pressage. Bien qu'usuellement peu réactif, il ne faut pas oublier que les expériences sont réalisées dans des conditions extrêmes de température (1800 °C pendant 90 minutes) et de pression (5 GPa) dans lequel le carbone vitreux pourrait être réactif. De plus, la possibilité qu'une portion de carbone provenant du creuset soit incorporée au cœur des nanoparticules au cours de la synthèse sous forme de dopant n'est pas à exclure. Enfin, le méthanol utilisé pour le lavage des sels inorganiques est une source non négligeable de carbone.

### II.3. Carbure de bore ou bore $\epsilon$ -B ?

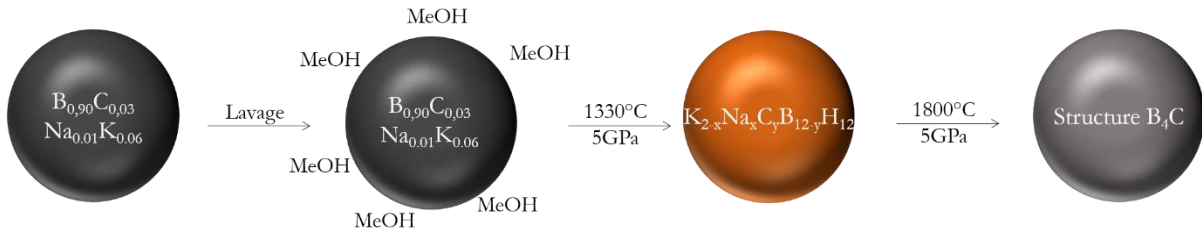
- Après séchage à 150 °C, le carbone est encore présent à hauteur de 3 % atomique dans le matériau amorphe. Ici, ces expériences ont été réalisées sur des particules séchées uniquement à 40 °C, donc comportant encore du méthanol. Il est donc difficile de donner un pourcentage exact de carbone au sein du matériau pressé initialement. Sur le diagramme de phase bore-carbone, cette incertitude est représentée par un rectangle noir à la Figure I.47.B. Les limites de composition ne sont pas connues avec précision car la quantité provenant du méthanol n'est pas connue. La cristallisation de ce précurseur peut donc mener aux deux phases isostructurales, carbure de bore et bore  $\epsilon$ -B.



**Figure I.47. Deux phases possibles obtenues à 5 GPa après 90 minutes de chauffage à 1800 °C à partir des nanoparticules de bore synthétisées en creuset carbone et lavées au méthanol après un séchage à 40 °C : bore  $\epsilon$ -B ou carbure de bore ? A : Structure du bore  $\epsilon$ -B (ICSD189437). B : Position des nanoparticules sur le diagramme de phase bore-carbone<sup>18</sup>. C : Structure de B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> (ICSD162941). Les atomes de bore et de carbone sont respectivement en gris et noir.**

A l'aide des expériences réalisées jusqu'à maintenant, on peut commencer à appréhender un chemin de cristallisation (Figure I.48) pour les nanoparticules synthétisées en creuset carbone, lavées au méthanol et séchées à 40 °C. Amorphe en sortie de synthèse, ces particules cristallisent dans une phase isostructurale d'un dodécaborane de potassium à « faible température ». Après transition par une phase inconnue à température modérée, ces particules évoluent vers une phase isostructurale d'un carbure de bore après chauffage à haute température. Cette phase, obtenue lorsque la température ou le temps de chauffage est augmenté, semble être un puits thermodynamique. Mais son obtention est conditionnée par une perte en hydrogène. Le dégagement d'hydrogène n'est pas possible à plus haute pression puisqu'à 14 GPa, la phase obtenue à haute température est le dodécaborane de potassium qui séquestre l'hydrogène.

### II.3. Carbure de bore ou bore $\epsilon$ -B ?



**Figure I.48. Transformations successives impliquant les nanoparticules synthétisées en creuset carbone, lavées au méthanol et séchées à 40 °C puis chauffées sous une pression de 5 GPa.**

Afin de comprendre la cristallisation de ce système, et notamment l'origine du carbone ainsi que la phase obtenue ( $B_4C$  ou  $\epsilon$ -B), des expériences sur les différentes particules synthétisées dans la partie I ont été réalisées.

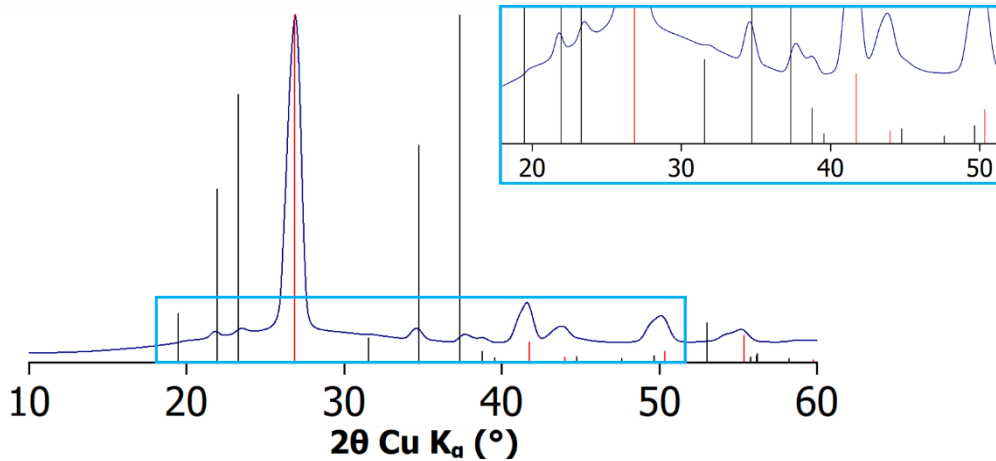
#### Bilan :

- $K_2B_{12}H_{12}$  et une phase isostructurale de  $B_4C$  et  $B_{13}C_2$  ont été isolées à hautes pressions et hautes températures.
- L'hydrogène du méthanol s'incorpore lors de la cristallisation des nanoparticules pour donner un borane à haute pression stabilisé à 14 GPa.
- La pression limite la croissance des nanoparticules et permet l'obtention de matériaux riches en bore nanostructurés.
- Il est difficile de différencier le carbure de bore du bore  $\epsilon$ -B expérimentalement.

#### II.3.a. Cristallisation après élimination du solvant de lavage

La première expérience réalisée est la cristallisation, dans les mêmes conditions que précédemment, des nanoparticules synthétisées en creuset carbone et lavées au méthanol mais séchées à 150 °C pendant 24 heures sous vide. Ces particules ont donc une teneur faible en carbone d'environ 3 % atomique (Partie I.3.1.). Le diagramme de DRX du produit est présenté à la [Figure I.49](#). Les particules obtenues sont à nouveau isostructurales d'un carbure de bore et de  $\epsilon$ -B.

### II.3. Carbure de bore ou bore $\epsilon$ -B ?



**Figure I.49. Cristallisation après 90 minutes de chauffage à 1800 °C à 5 GPa des nanoparticules synthétisées en creuset carbone, lavées au méthanol et séchées à 150 °C sous vide. Les références du bore  $\epsilon$ -B (ICSD189437) et du nitrure de bore (ICSD240996) sont tracées respectivement en noire et rouge.**

Cette fois en revanche, le pourcentage en carbone est connu et s'élève à environ 3 % après séchage des nanoparticules. Cette valeur est largement en dessous de 8 % qui constitue la limite basse de la solution solide de carbure de bore communément admise dans la littérature<sup>18</sup>. Lors de la cristallisation, on devrait donc avoir une séparation entre un carbure de bore et un allotrope du bore. Expérimentalement, le diagramme de DRX obtenu est celui d'une ou plusieurs phases isostructurales de carbure de bore. Si l'on suppose que le carbure de bore obtenu est pauvre en carbone (un pourcentage de 8 %), 40 % des nanoparticules constitueraient le carbure de bore et 60 % du matériau restant (d'une teneur en bore de 89 %) devrait cristalliser sous forme d'un allotrope du bore : on a donc *a priori* la cristallisation d'une phase  $\epsilon$ -B (aucun borure alcalin n'est observé en DRX). Cette cristallisation se produit à 5 GPa contrairement à la littérature existante qui observe l'apparition de cette phase uniquement entre 8,5 et 9 GPa<sup>17</sup>. Il semblerait donc que la nanostructure des particules permette une cristallisation à beaucoup plus basse pression d'une phase  $\epsilon$ -B. Ce raisonnement repose sur l'hypothèse que le diagramme de phase de la Figure I.47 reste valable pour des particules de 5 à 30 nanomètres de diamètre et que l'équilibre thermodynamique est atteint. Une autre interprétation consiste à envisager une extension du domaine de solubilité du carbone dans la structure  $\epsilon$ -B/ $B_{13}C_2$ . En effet, le diagramme de phase reporté en Figure I.47 ne considère pas le bore sous sa forme epsilon. En considérant le caractère isostructural de  $\epsilon$ -B et de  $B_{13}C_2$ , on peut faire l'hypothèse raisonnable d'une solution solide étendue entre ces deux extrêmes, donc la possibilité d'un carbure de structure  $\epsilon$ -B/ $B_{13}C_2$  avec une teneur inférieure à 8 % at. en carbone.

Afin de comprendre l'origine possible du carbone, une expérience de cristallisation de nanoparticules synthétisées en creuset carbone et lavées à l'eau désoxygénée puis séchées à 150 °C a été réalisée. Le diagramme DRX est présenté à la Figure I.50. Le même type de diagramme de DRX est obtenu : le système cristallise vers une phase isostructurale de carbure de bore. Le carbone issu du solvant, le cas échéant, n'est donc pas nécessaire à l'obtention de la structure  $\epsilon$ -B/ $B_{13}C_2$ . Cet échantillon contient néanmoins du carbone issu du creuset. Malheureusement la teneur en carbone n'a pas été mesurée pour ce matériau.

### II.3. Carbure de bore ou bore $\epsilon$ -B ?

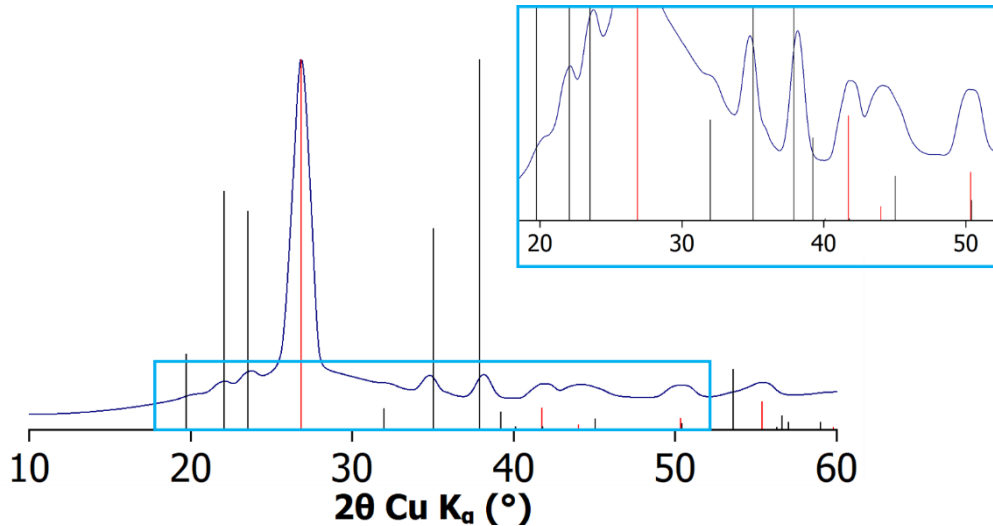


Figure I.50. Cristallisation après 90 minutes de chauffage à 1800 °C à 5 GPa des nanoparticules synthétisées en creuset carbone, lavées à l'eau et séchées à 150 °C sous vide. La référence du bore  $\epsilon$ -B (ICSD189437) et du nitrure de bore (ICSD240996) sont tracées respectivement en noire et rouge.

Les spectres RMN  $^{11}\text{B}$  à l'état solide des deux échantillons après l'expérience sous haute pression sont présentés à la Figure I.51. On observe la présence de nitrure de bore BN issu du creuset ainsi qu'un signal aux alentours de -4 ppm correspondant au carbure de bore  $\text{B}_4\text{C}$ . Les deux spectres après chauffage sous pression sont similaires et cohérents avec l'analyse DRX.

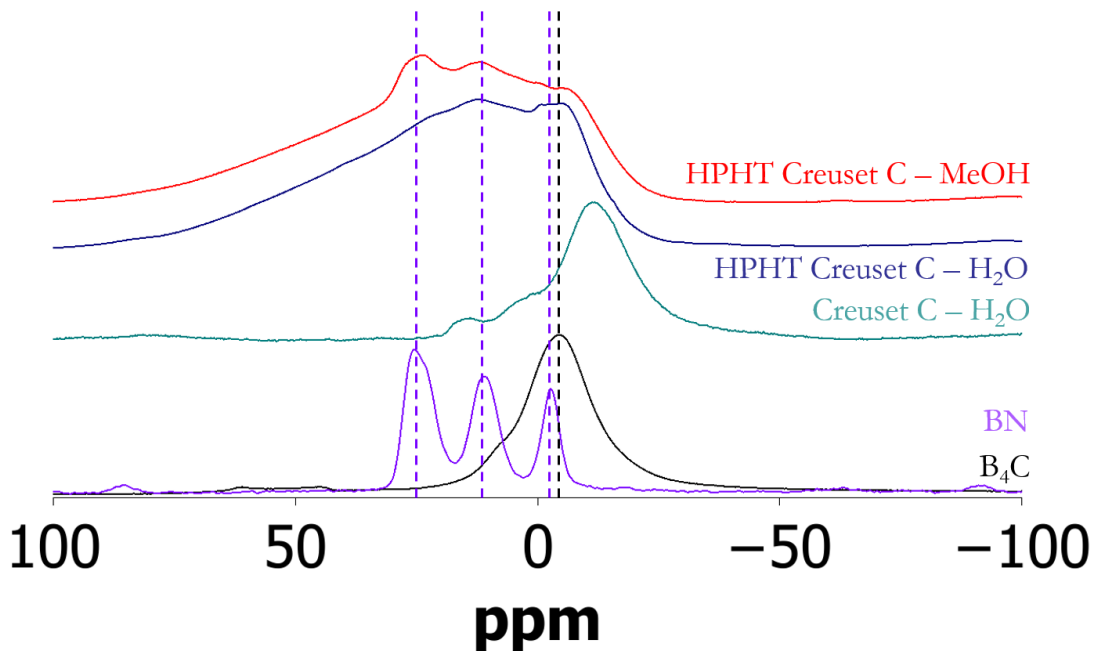


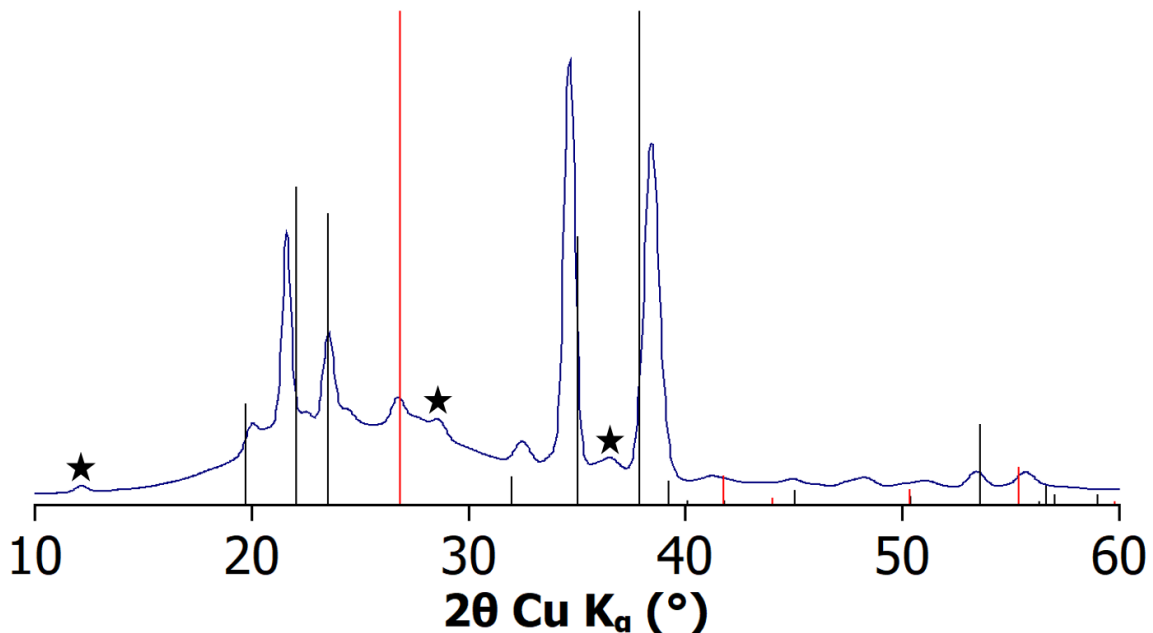
Figure I.51. Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  à l'état solide des nanoparticules synthétisées en creuset carbone et lavées à l'eau (vert) puis chauffées à 1800 °C pendant 90 minutes à 5 GPa (bleu) ainsi que le spectre RMN  $^{11}\text{B}$  des nanoparticules synthétisées en creuset carbone et lavées au méthanol puis chauffées à 1800 °C pendant 90 minutes à 5 GPa (rouge). Les spectres de BN (violet) et de  $\text{B}_4\text{C}$  (noir) sont donnés à titre de référence.

Les particules synthétisées en creuset carbone cristallisent donc dans une phase isostructurale de  $\text{B}_4\text{C}$ , que le solvant de lavage soit l'eau ou le méthanol. La RMN  $^{11}\text{B}$  indique la

présence d'un environnement de type carbure de bore. Ce carbone provient du creuset en carbone vitreux, ainsi que du méthanol lorsque celui-ci est utilisé pour le lavage. Afin de s'affranchir du carbone provenant du creuset, des expériences de cristallisation sur les nanoparticules obtenues en creuset molybdène ont été réalisées.

### II.3.b. Cristallisation de précurseurs synthétisés en creuset molybdène

Des nanoparticules synthétisées en creuset molybdène dans l'iodure de sodium, lavées au méthanol et séchées sous vide à 150 °C pendant 24 heures ont été chauffées à 1800 °C pendant 90 minutes à 5 GPa. Cet échantillon contient 3 % at. de carbone d'après les analyses présentées en partie I.3.1.g. Ce carbone provient du méthanol resté en surface des particules. Le diagramme de DRX du matériau obtenu après cristallisation est présenté à la Figure I.52. À nouveau, la présence d'une phase isostructurale de  $B_4C$  est observée. La cristallisation de cette phase n'est cette fois pas induite par la présence de carbone issu du creuset en carbone vitreux et la teneur en carbone est trop basse pour être dans le domaine de solution solide  $B/B_4C$ , tel que présenté en Figure I.44. Comme au II.3.a, il est probable que le domaine de solubilité du carbone dans la structure epsilon soit étendu et permette de fournir un carbure de teneur très faible en carbone, 3 %at. Notons qu'il est aussi possible d'envisager un composite  $\epsilon$ -B/carbure de bore.



**Figure I.52. Cristallisation après 90 minutes de chauffage à 1800 °C à 5 GPa des nanoparticules synthétisées en creuset molybdène, lavées au méthanol et séchées à 150 °C sous vide. Les références du bore  $\epsilon$ -B (ICSD189437) et du nitrure de bore (ICSD240996) sont tracées respectivement en noire et rouge. Les pics non indexés sont indiqués par des étoiles.**

En dernier lieu, des nanoparticules obtenues par le procédé optimisé pour la mise à l'échelle, c'est-à-dire synthétisées en creuset molybdène dans NaI, puis lavées à l'eau désoxygénée sous atmosphère inerte et séchées à 150 °C sous vide pendant 24h, ont été chauffées à 1800 °C pendant 90 minutes sous une pression de 5 GPa. Ces particules ne sont pas contaminées par du carbone. Le diagramme de DRX est fournie à la Figure I.53. Il semble qu'il y ait présence d'une autre phase en plus du bore  $\epsilon$ -B. Cette phase n'a pas pu être indexée par un borure de sodium, un allotrope du bore ou un borate de sodium. La structure  $B_6O$ , ressemblant à  $\epsilon$ -B, n'explique pas non plus ces pics de diffraction.



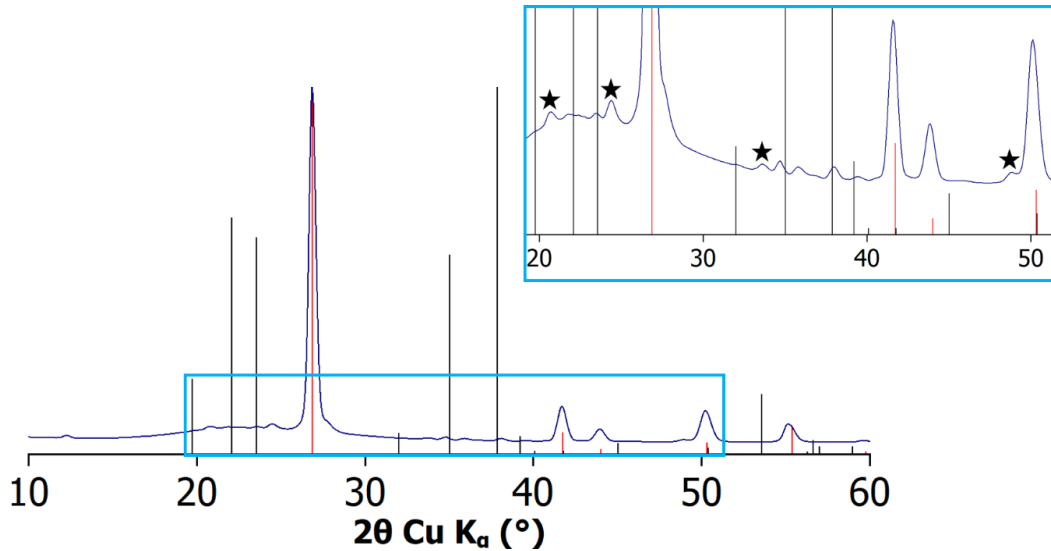


Figure I.53. Cristallisation après 90 minutes de chauffage à 1800 °C à 5 GPa des nanoparticules synthétisées en creuset molybdène, lavées à l'eau et séchées à 150 °C sous vide. Les références du bore  $\epsilon$ -B (ICSD189437) et du nitrure de bore (ICSD240996) sont tracées respectivement en noire et rouge. Les pics non indexés sont indiqués par des étoiles.

La comparaison de la RMN  $^{11}\text{B}$  à l'état solide (Figure I.54) entre les synthèses réalisées dans différents creusets et lavées à l'eau est rendue difficile par la présence de nitrure de bore dans le cas des nanoparticules synthétisées en creuset carbone. En revanche, l'absence de nitrure de bore dans le cas des nanoparticules synthétisées en creuset molybdène et lavées à l'eau indique que le déplacement chimique après cristallisation (-8 ppm) est différent de celui du carbure de bore commercial (-4 ppm). Cette légère différence pourrait être attribuée à l'absence de carbone donc la signature de la phase  $\epsilon$ -B.

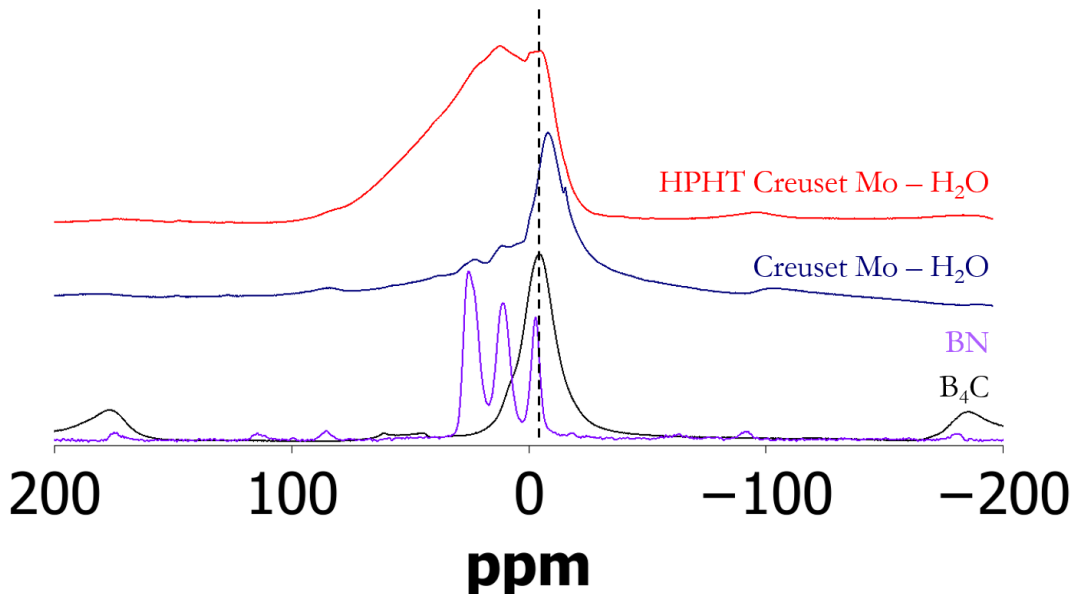


Figure I.54. Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  à l'état solide des nanoparticules synthétisées en creuset molybdène (bleu) et en creuset carbone (rouge), lavées à l'eau et séchées à 150 °C pendant 24 heures sous vide puis chauffées à 1800 °C pendant 90 minutes à 5 GPa. Les spectres de h-BN (violet) et de  $\text{B}_4\text{C}$  (noir) sont donnés à titre de références.

### II.3. Carbure de bore ou bore $\epsilon$ -B ?

Après analyse de la cristallisation des particules synthétisées dans différents creusets et lavées avec différents solvants puis séchées, il semble qu'à 5 GPa après 90 minutes de chauffage à 1800 °C une solution solide allant de  $\epsilon$ -B à des carbures de bore de faible teneur en carbone (3 % at.) soit obtenue, selon la teneur initiale en carbone. De façon étonnante, ces conditions ne correspondent pas à celles décrites dans la littérature existante<sup>16</sup> (8,5 et 9 GPa) pour la formation de  $\epsilon$ -B. La nanostructuration du précurseur pourrait être à l'origine de l'apparition de cette phase métastable à beaucoup plus basse pression qu'attendue<sup>17</sup> (8,5 et 9 GPa). Le système évoluerait donc vers le bore  $\epsilon$ -B en raison d'une énergie de surface plus faible que celle du bore  $\beta$ -B (bien que le bore  $\beta$ -B soit la phase thermodynamique), la contribution de l'énergie de surface devenant prépondérante sur des particules de 5 nanomètres de diamètre. La structure locale de la phase amorphe de départ pourrait aussi jouer un rôle.

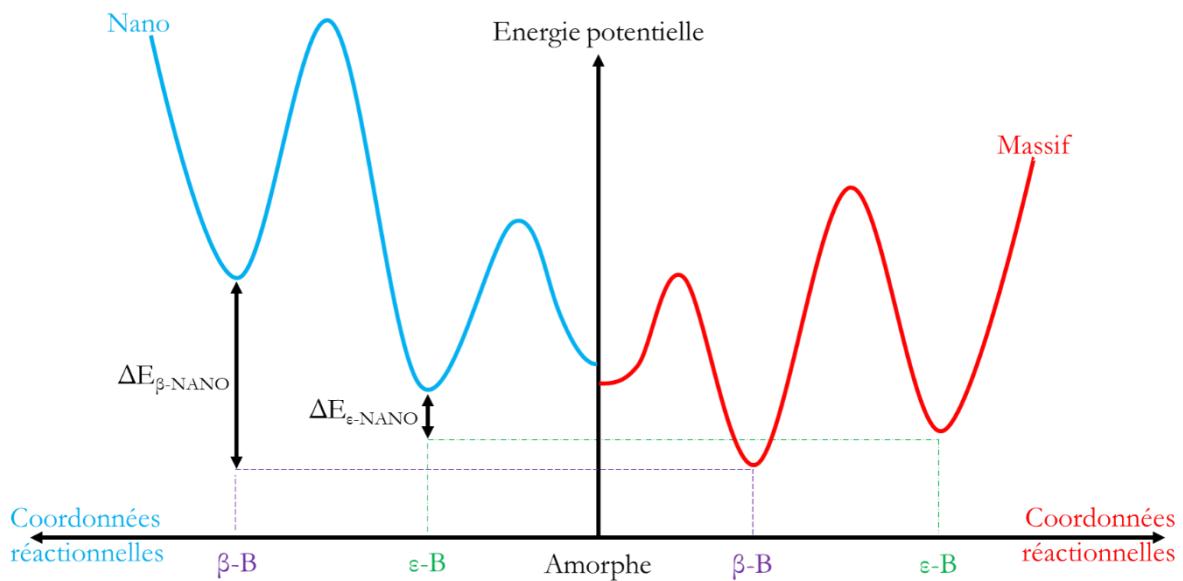


Figure I.55. Surfaces d'énergies potentielles et chemins réactionnels hypothétiques de cristallisation du bore amorphe massif (bleu) et nanostructuré (rouge). Le bore  $\epsilon$ -B, bien que métastable, serait « moins déstabilisé » par la nanostructure en raison d'une énergie de surface plus faible que le bore  $\beta$ -B.

**Bilan :**

- Les nanoparticules synthétisées en creuset carbone mènent à une phase isostructurale de  $B_4C$  qu'elles soient lavées à l'eau ou au méthanol.
- Les nanoparticules synthétisées en creuset molybdène cristallisent dans une phase isostructurale de  $B_4C$  et une seconde phase.
- Une solution solide allant de  $\epsilon$ -B à des carbures de bore de faible teneur en carbone (3 % at.) est *a priori* obtenue pour les échantillons séchés. La composition de la solution solide est plus faible que celle obtenue dans la littérature ce qui pourrait être due à la nanostructuration du précurseur
- Le bore  $\epsilon$ -B est obtenu à 5 GPa soit à une pression presque deux fois plus faible que la littérature existante.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié un nouveau matériau développé au LCMCP. De multiples techniques analytiques sous atmosphère inerte ont été employées afin de sonder la structure macroscopique et locale de ce matériau. La composition chimique a été déterminée par croisement de différentes méthodes et le pourcentage d'oxydation et d'impuretés alcalines a été évalué. L'étude d'un tel matériau, amorphe, sensible à l'air, composé d'éléments légers, est délicate mais nécessaire au vu des caractéristiques inhabituelles présentées. Nanostructuré, peu dense au regard des différents allotropes du bore, ce matériau présente une très grande surface spécifique. Une structure locale inhabituelle dont des tentatives d'élucidation sont en cours par le biais de la PDF pourrait expliquer toutes ces caractéristiques. Il en résulte une réactivité inhabituelle pour un matériau riche en bore notamment vis-à-vis des oxydants. Les propriétés d'additifs dans les ergols sont intéressantes même si l'explosivité rend pour l'instant toute application industrielle peu probable. La mise à l'échelle entreprise donne elle des résultats très encourageants.

Dans un second temps, ces nanoparticules amorphes ont été cristallisées sous pression à l'IMPMC. C'est en effet une opportunité unique d'avoir des structures riches en bore de taille nanométrique qui permettent de sonder l'influence de l'énergie de surface sur les phases cristallines obtenues. De plus, on peut espérer qu'une nanostructuration augmente les performances, notamment de dureté, des phases obtenues. Au cours des expériences de cristallisation sous pression, les nanoparticules ont une réactivité complexe : plusieurs phases sont accessibles dont certaines proviennent de l'incorporation des atomes provenant des ligands entourant la particule. La pression limite la croissance des nanoparticules conduisant ainsi à des matériaux nanostructurés. La libération des atomes comme l'hydrogène *a priori* sous forme gazeuse est retardée sous pression, l'énergie d'activation de l'étape de dégagement gazeux étant trop importante pour être réalisée à 14 GPa à « seulement » 1800 °C. À 5 GPa, une solution solide allant de  $\epsilon$ -B à des carbures de bore de faible teneur en carbone (3 % at.) est *a priori* obtenue. L'obtention de bore  $\epsilon$ -B à une pression presque deux fois plus basse que celle annoncée dans la littérature ainsi que la diminution de la teneur minimale en carbone de la solution solide par rapport à la littérature paraît indiquer l'influence de l'énergie de surface sur la phase cristalline obtenue. L'étude des propriétés de ce bore  $\epsilon$ -B nanostructuré, notamment la dureté, sera la prochaine étape de futurs travaux.

## Conclusion

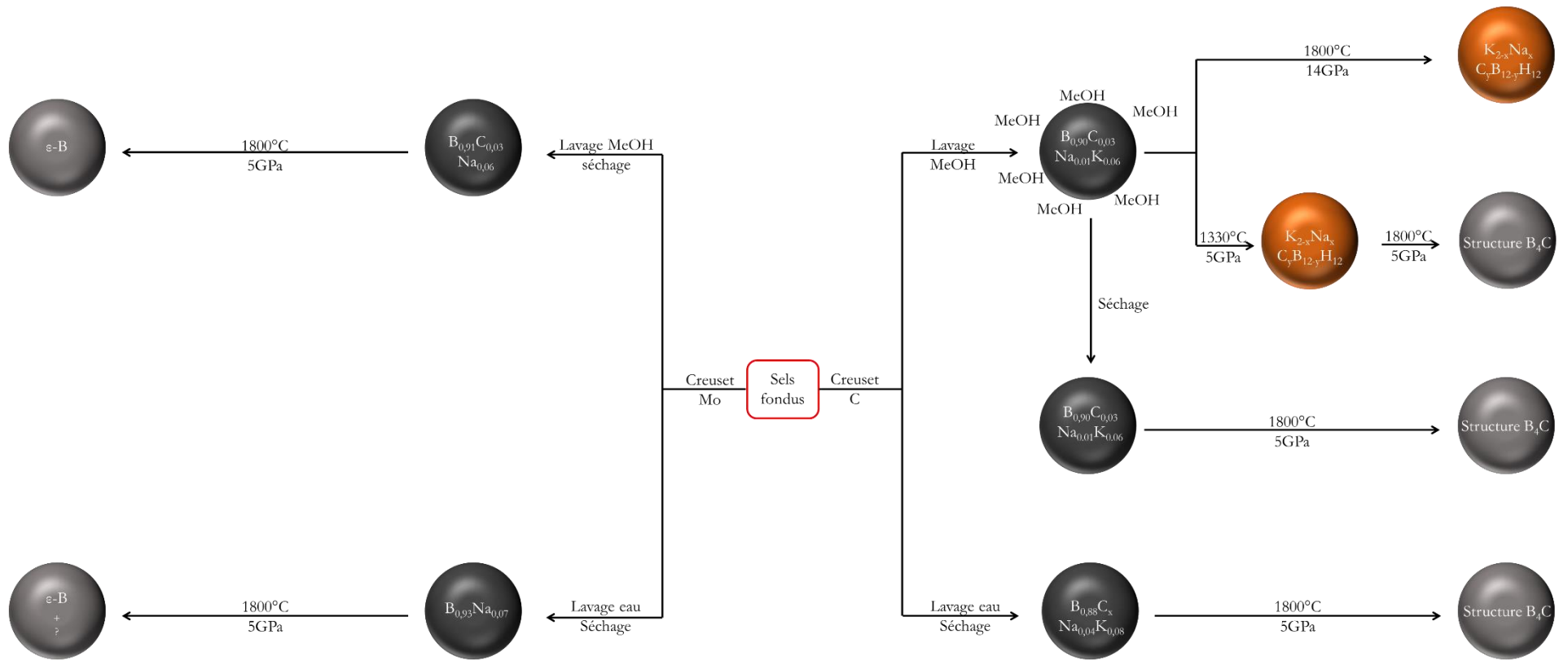


Figure I.56. Diagramme réactionnel simplifié de la spéciation des nanoparticules amorphes synthétisées en sels fondus dans un creuset carbone ou molybdène, lavées au méthanol ou à l'eau désoxygénée, séchées ou non, lors de la cristallisation sous hautes pressions

## Références

1. Portehault, D., Gouget, G., Sanchez, C. & Gervais-Stary, C. Matériau nanostructuré de bore amorphe. (2015).
2. Gouget, G. Approche moléculaire vers des nanomatériaux inorganiques composés de bore : nouvelles nanostructures fonctionnelles. (Université Pierre et Marie Curie, 2016).
3. Grosjean, R. Nanomatériaux à base de bore sous conditions extrêmes. (2016).
4. Yahia, Z., Turrell, S., Turrell, G. & Mercurio, J. P. Infrared and Raman spectra of hexaborides: force-field calculations, and isotopic effects. *J. Mol. Struct.* **224**, 303–312 (1990).
5. Werheit, H. *et al.* Raman effect in icosahedral boron-rich solids. *Science and Technology of Advanced Materials* **11**, 023001 (2010).
6. Wang, H., Li, Y., Wang, Y., Hu, S. & Hou, H. Highly microporous graphite-like BC<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub>/C nanospheres for anode materials of lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **5**, 2835–2843 (2017).
7. Guella, G., Zanchetta, C., Patton, B. & Miotello, A. New Insights on the Mechanism of Palladium-Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride from <sup>11</sup>B NMR Measurements. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 34, 17024 - 17033 (2006).
8. Cachau-Herreillat, D. & Laffitte, M. *Des expériences de la famille acide-base réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie : fiches pratiques.* (De Boeck, 2009).
9. Zinin, P. V. *et al.* Phase transition in BC<sub>x</sub> system under high-pressure and high-temperature: Synthesis of cubic dense BC<sub>3</sub> nanostructured phase. *J. Appl. Phys.* **111**, 114905 (2012).
10. Hofmann, K., Gruehn, R. & Albert, B. Probing for Structural Features of Boron-rich Solids with EELS. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **628**, 2691–2696 (2002).
11. Werheit, H. *et al.* On the reliability of the Raman spectra of boron-rich solids. *J. Alloys Compd.* **291**, 28–32 (1999).
12. McGreevy, R. L. & Pusztai, L. Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures. *Mol. Simul.* **1**, 359–367 (1988).
13. Hayami, W. & Otani, S. Effect of surface energy on the growth of boron nanocrystals. *J. Phys. Conf. Ser.* **176**, 012017 (2009).
14. Hayami, W. & Otani, S. The Role of Surface Energy in the Growth of Boron Crystals. *J. Phys. Chem. C* **111**, 688–692 (2007).
15. Oganov, A. R. & Solozhenko, V. L. Boron: a hunt for superhard polymorphs. *J. Superhard Mater.* **31**, 285–291 (2009).
16. Ektarawong, A., Simak, S. I. & Alling, B. Carbon-rich icosahedral boron carbides beyond B<sub>4</sub>C and their thermodynamic stabilities at high temperature and pressure from first principles. *Phys. Rev. B* **94**, 054104 (2016).
17. Parakhonskiy, G., Dubrovinskaia, N., Bykova, E., Wirth, R. & Dubrovinsky, L. High pressure synthesis and investigation of single crystals of metastable boron phases. *High Press. Res.* **33**, 673–683 (2013).
18. Thévenot, F. Boron carbide—A comprehensive review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **6**, 205–225 (1990).

## Références

## Chapitre II. Synthèse d'un borure de lithium de taille nanométrique

---

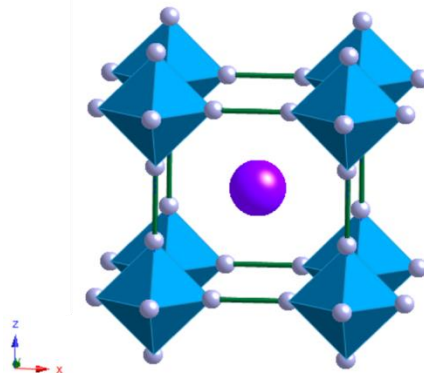


## I. Bibliographie

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la synthèse du composé  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  ( $x \in [0,1]$ ), un borure alcalin organisé autour d'un agent structurant neutre  $\text{Li}_2\text{O}$ . Les borures de lithium déjà existants dans la littérature ainsi que leurs synthèses sont présentés dans une première partie. Nous étudions alors comment l'approche de synthèse en sels fondus permet de nous démarquer afin d'obtenir pour la première fois des nanoparticules de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ . Dans une seconde partie, l'utilisation originale des hautes pressions pour retarder lors d'un chauffage la décomposition d'un matériau est présentée. Ce retard permet de mettre en évidence une transition structurale sous haute pression et hautes températures de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ , menant à une phase *a priori* non référencée dans la littérature.

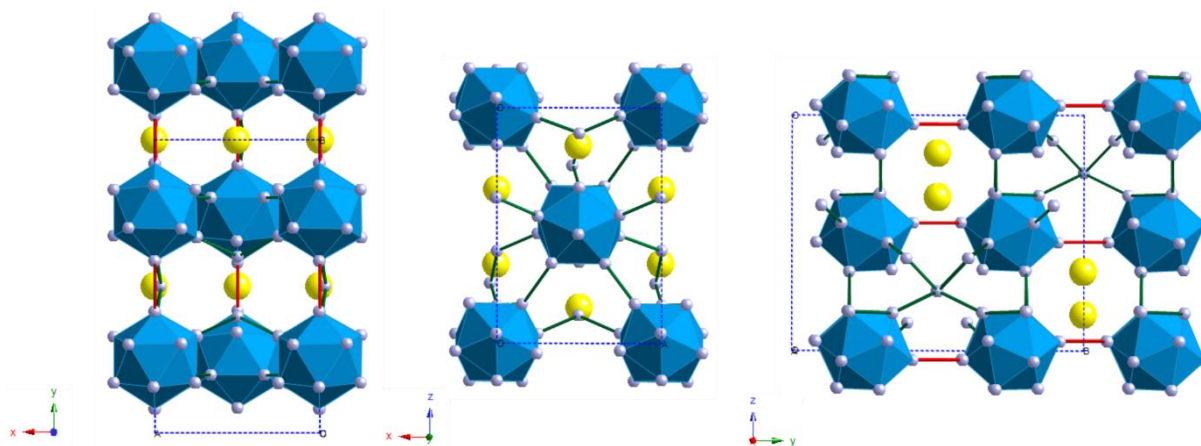
## I. Bibliographie

Dans la famille des borures alcalins, seuls existent les borures de lithium, de sodium et de potassium. Le borure de potassium n'existe que dans une seule composition  $\text{KB}_6$  (Figure II.1). Bien que synthétisée dès 1966 par Roger Naslain et Jean Etourneau<sup>1</sup>, la composition exacte de cette phase reste sujette à débat. Les propriétés de ce composé ont été étudiées en détail à nouveau par Jean Etourneau en 2004<sup>2</sup> et nous reparlerons de ces travaux au chapitre III.



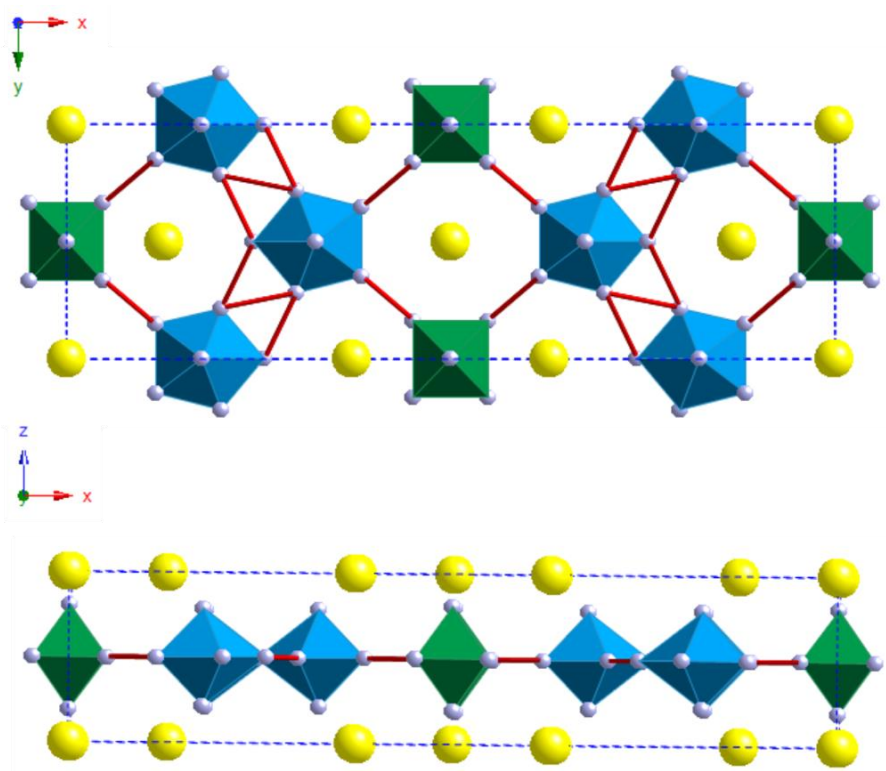
**Figure II.1. Structure cristallographique de  $\text{KB}_6$  (ICSD98985) : les atomes de potassium, de bore et les octaèdres  $\text{B}_6$  sont respectivement en violet, gris et bleu.**

Le borure de sodium synthétisé dès 1963 par Roger Naslain et Paul Hagemuller s'était vu attribué pour formule  $\text{NaB}_6$ . En 1970, la structure de cette phase a été résolue avec pour formule littérale  $\text{NaB}_{15}$ <sup>3,4</sup> mais en 2000 une analyse plus fine de la structure, effectuée en croisant différentes techniques (DRX, diffraction de neutrons, microscopie électronique et RMN à l'état solide), a montré que la composition exacte de ce composé est  $\text{Na}_2\text{B}_{29}$  et qu'il présente une structure basée sur un réseau d'icosaèdres  $\text{B}_{12}$  (Figure II.2).



**Figure II.2. Structure cristallographique de  $\text{Na}_2\text{B}_{29}$  (ICSD410920) : les atomes de bore et de sodium sont respectivement en gris et jaune.**

Le second borure de sodium a été synthétisé en 1999 et a pour formule  $\text{Na}_3\text{B}_{20}$ <sup>5</sup>. Sa structure cristallographique montre des bipyramides à base pentagonale  $\text{B}_7$  ainsi que des octaèdres  $\text{B}_6$  (Figure II.3).



**Figure II.3. Structure cristallographique de  $\text{Na}_3\text{B}_{20}$  (ICSD407159) : les atomes de bore et de sodium sont respectivement en gris et jaune.**

Il existe peu de données sur les borures de lithium dans la littérature. Formés uniquement d'éléments légers, la formule exacte de ces composés est très difficile à déterminer et est tirée de la densité électronique obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal. Cette difficulté est accrue par un certain désordre structural du lithium dans certaines phases<sup>6</sup>. A ce jour, seulement quatre composés ont une structure et une composition parfaitement définies :  $\text{LiB}_{0,88}$ <sup>7</sup>,  $\text{Li}_2\text{B}_6$ <sup>8</sup>,  $\text{Li}_3\text{B}_{14}$ <sup>9</sup> et  $\text{LiB}_{13}$ <sup>10</sup>. Les structures cristallographiques des trois premiers composés sont présentées à

## I. Bibliographie

la Figure II.4.  $\text{LiB}_{0,88}$  est composée de chaînes infinies linéaires d'atomes de bore contenues dans une matrice de lithium.  $\text{Li}_2\text{B}_6$  est composé d'octaèdres de bore reliés entre eux par des liaisons B-B.  $\text{Li}_3\text{B}_{14}$  présente des clusters clos  $\text{B}_8$  et  $\text{B}_{10}$  reliés entre eux par des liaisons B-B. Enfin  $\text{LiB}_{13}$ , non représenté ici, peut être vu comme une maille de bore  $\beta\text{-B}$  dopé avec des atomes de lithium. Sa structure a été affinée en  $\text{LiB}_{10}$  ou  $\text{Li}_{30}\text{B}_{309}$  en 2009<sup>11</sup>. De nombreuses autres phases ont été proposées mais la difficile reproductibilité des expériences ne permet pas d'affirmer avec certitude que le diagramme de phase B-Li comporte plus de quatre composés définis<sup>12</sup>.

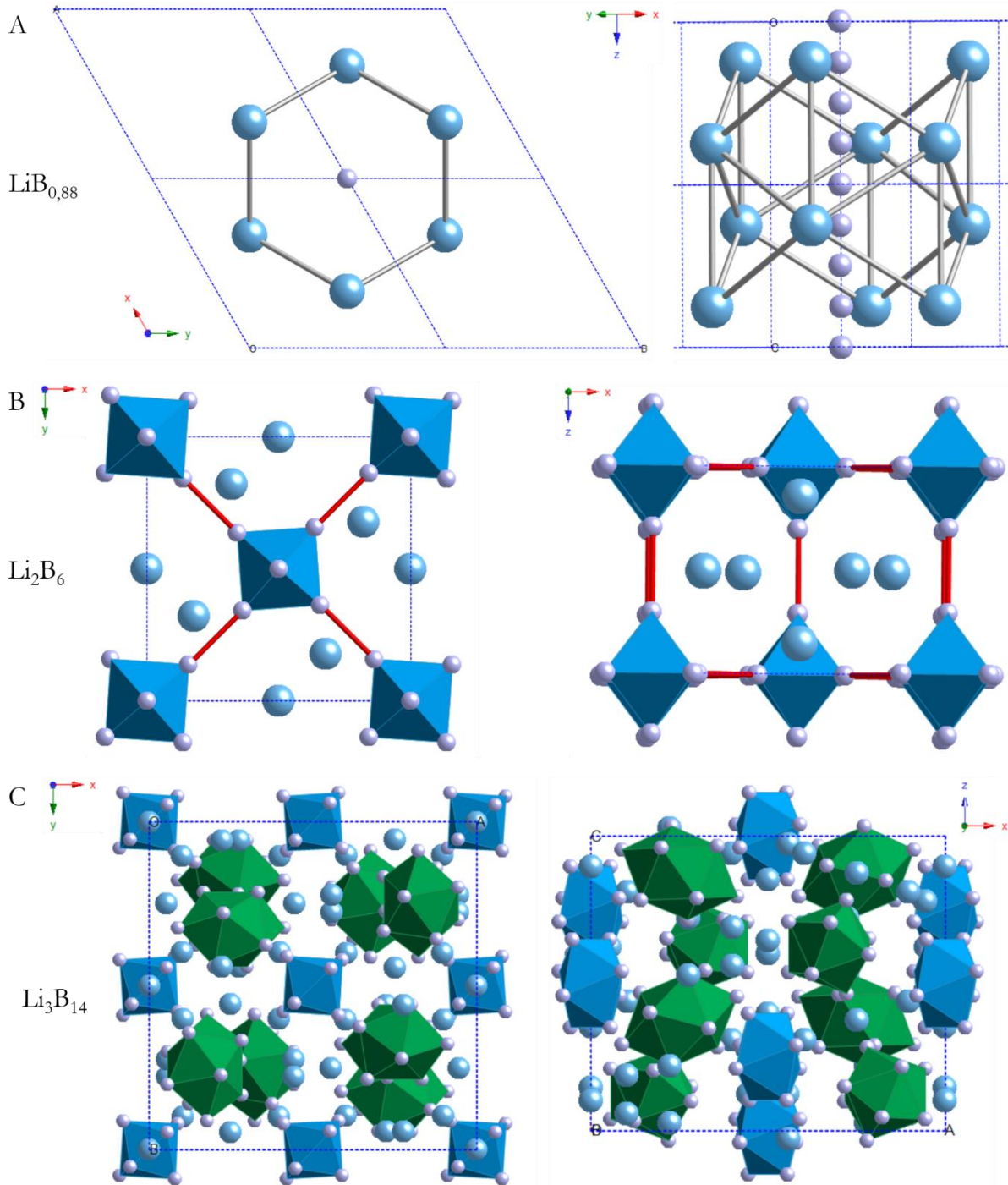
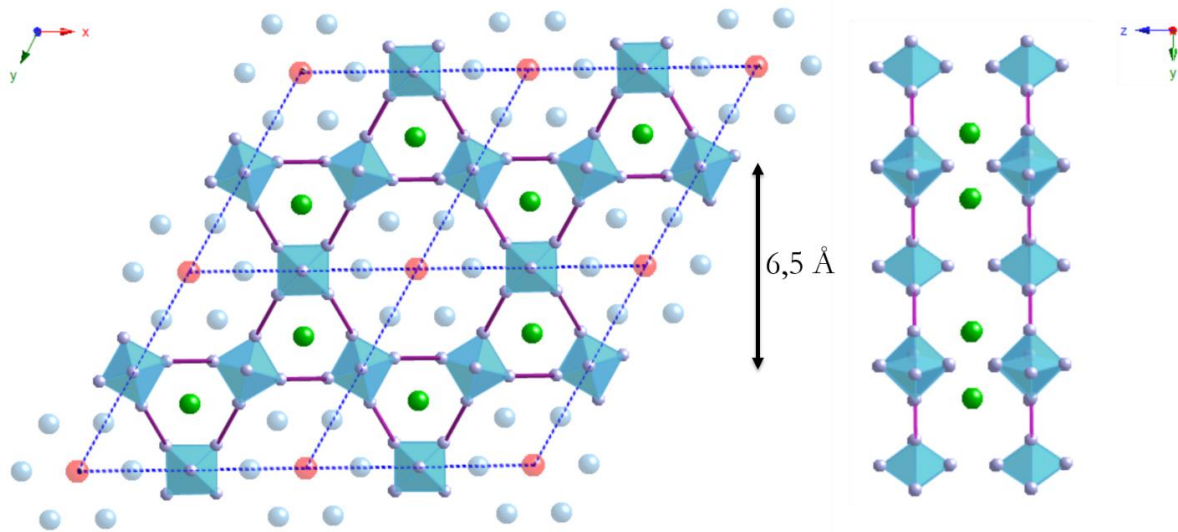


Figure II.4. Structures cristallographiques de (A) :  $\text{LiB}_{0,88}$  (ICSD410955), (B) :  $\text{Li}_2\text{B}_6$  (ICSD410794) et (C) :  $\text{Li}_3\text{B}_{14}$  (ICSD68117). Les atomes de bore et lithium sont respectivement en gris et bleu.

## I. Bibliographie

Enfin, une dernière phase composée de bore et de lithium est la structure  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  ( $x \in [0,1]$ ). Ce composé ne fait pas formellement partie de la famille des borures de lithium puisqu'il comporte de l'oxygène. Néanmoins il peut être vu comme un borure de lithium organisé autour d'un agent structurant neutre  $\text{Li}_2\text{O}$ . Reporté dans la littérature une unique fois en 2007<sup>13</sup>, ce composé est formé d'un réseau poreux d'icosaèdres  $\text{B}_6$  (Figure II.5). Cette structure n'est pas sans rappeler la structure hexagonale des bronzes de tungstène  $\text{AWO}_3$  (avec A un cation alcalin) dans laquelle on a substitué l'atome de tungstène par les icosaèdres  $\text{B}_6$  et les liaisons W-O-W par des liaisons interoctaèdres  $\text{B}_6\text{-B}_6$ . Enfin le cation alcalin A est ici remplacé par  $\text{Li}_2\text{O}$ . Cette famille de composé comporte des canaux le long de l'axe cristallographique  $c$  ce qui leur vaut le surnom de tamis moléculaire octaédrique<sup>14</sup>.



**Figure II.5. Structure cristallographique de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  ( $x \in [0,1]$ ). Les atomes de bore et lithium du réseau poreux sont respectivement en gris et vert et ceux de lithium et oxygène formant l'agent structurant  $\text{Li}_2\text{O}$  sont respectivement en bleu et rouge. Pour des raisons de clarté,  $\text{Li}_2\text{O}$  n'est pas représenté dans la projection de droite.**

Les conditions de synthèses des différents borures alcalins sont recensées dans le Tableau II.1. Tous les borures alcalins présentés précédemment sont synthétisés à partir de précurseurs solides par la voie classique de chimie du solide en ampoule scellée.

**Tableau II.1. Conditions de synthèse des différents représentants des borures alcalins et de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ .**

	Température (°C)	Temps (h)	Précurseurs	Méthode
$\text{KB}_6$ <sup>2</sup>	900	48	K, bore amorphe	Flux de potassium en ampoule scellée
$\text{Na}_2\text{B}_{29}$ <sup>15</sup>	1050-1150	6	Na, $\beta$ -B	Flux de sodium en ampoule scellée
$\text{Na}_3\text{B}_{20}$ <sup>5</sup>	1050	3	Na, $\beta$ -B	Flux de sodium en ampoule scellée
$\text{LiB}$ <sup>7</sup>	500	48	Li, $\beta$ -B	Ampoule scellée
$\text{Li}_2\text{B}_6$ <sup>8</sup>	1500	4	Li, $\beta$ -B	Ampoule scellée
$\text{Li}_3\text{B}_{14}$ <sup>9</sup>	1427	12	Li, $\beta$ -B	Ampoule scellée
$\text{LiB}_{13}$ <sup>11</sup>	1000	140	Li, $\beta$ -B	Ampoule scellée
$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ <sup>13</sup>	900	2	$\text{Li}_2\text{O}$ , B, Li	Flux de lithium Ampoule scellée

Intéressons-nous de plus près à la synthèse de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  ( $x \in [0,1]$ ), référencée une fois dans la littérature<sup>13</sup>. Ce borure de lithium a été synthétisé sous forme de poudre par réaction entre du bore et un oxyde de lithium en flux de lithium métallique à 900 °C pendant 2 heures en ampoule scellée. Des monocristaux ont été obtenus à plus haute température, 1500 °C, après deux heures de chauffage dans une ampoule scellée en niobium. Le lithium métallique a ensuite été enlevé par distillation. En essayant d'enlever l'agent structurant par des lavages à l'eau, les cristaux initialement rouges tournent au noir. Selon les auteurs, ce changement de couleur pourrait être dû à la formation d'une nouvelle espèce dans les canaux ou à un changement de degré d'oxydation du bore au sein du réseau d'icosaèdres  $\text{B}_6$ . A 240 °C, ce borure de lithium explose en dégageant une flamme verte, caractéristique d'espèces contenant du bore (Figure II.6). Cette couleur pourrait être due à des boranes volatiles formés lors de la mise en contact de ce produit avec l'eau et piégés dans les pores du matériau d'après les auteurs<sup>13</sup>.



**Figure II.6. Explosion de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_1$  chauffé à 240 °C. La flamme verte est caractéristique de la combustion d'espèces contenant du bore.**

## I. Bibliographie

Dans la littérature, toutes les voies d'obtention des borures de lithium, notamment celle de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ , mettent en jeu une synthèse à partir de bore solide. L'utilisation d'un tel précurseur présente des inconvénients. Le premier est la pureté est parfois difficile à contrôler. La formule exacte «  $\text{KB}_6$  » de l'hexaborure de potassium décrite dans la littérature est par exemple toujours incertaine<sup>6</sup>. Le précurseur de bore  $\beta\text{-B}$  pourrait en effet contenir du carbone et mener à des borocarbures de potassium comme nous le verrons au chapitre III. De même, le taux  $x$  d'agent structurant dans  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  n'est pas décrit comme contrôlable<sup>13</sup>. De plus, l'inertie chimique du bore élémentaire nécessite des hautes températures de synthèse requérant de travailler en milieu confiné pour éviter l'évaporation des réactifs comme le lithium métallique. Au-delà de la praticité expérimentale, c'est l'isolation de phases métastables qui est rendue quasiment impossible par cette voie de synthèse : les hautes températures utilisées mènent essentiellement aux phases thermodynamiques. La nanostructuration en vue d'augmenter des propriétés relatives à ces matériaux est aussi compromise avec les conditions de synthèse utilisées dans la littérature.

On se propose donc dans ce chapitre d'explorer le système binaire Li-B via la synthèse colloïdale en sels fondus. L'obtention de nouvelle phase bore-lithium pourrait se révéler très intéressante. Peu de travaux fondamentaux existe sur ces phases qui sont déclinées à synthétiser mais elles pourraient se révéler pertinentes dans la recherche de nouveaux matériaux pour l'énergie, notamment dans le domaine des batteries Li-ion. Au cours de cette exploration, une synthèse colloïdale à partir de précurseurs ioniques à pression ambiante d'un borure de lithium à l'échelle nanométrique a été développée. Grâce à cette approche bottom-up, nous serons à même d'isoler des nanoparticules de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  en contrôlant le temps de réaction et en s'arrêtant avant une trop forte croissance des particules. Cette synthèse, simple et efficace, sera suivi d'une étude de la transition structurale de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  à hautes températures sous haute pression.

## II. Synthèse en sels fondus

### II.1. Synthèse et caractérisations

La synthèse de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  est réalisée dans le mélange eutectique LiI/KI ( $T_{\text{fus}} = 353 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dans un creuset en molybdène lui-même placé dans un tube de quartz.  $\text{NaBH}_4$  est broyé en présence des sels d'halogénures alcalins puis le mélange est chauffé à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant une heure sous atmosphère inerte. Après refroidissement du milieu réactionnel, les sels sont éliminés par un lavage au méthanol et une poudre noire est récupérée par centrifugation, séchée sous vide et isolée sous argon en boîte à gants. Un protocole détaillé de la synthèse est donné à l'annexe II.

Le diagramme de diffraction des rayons X est présenté à la Figure II.7. La diffraction est réalisée sous atmosphère inerte ce qui explique la présence d'un pic de diffusion aux alentours de  $20 \text{ degrés}$  ( $\text{Cu K}_\alpha$ ) dû au dôme du porte-échantillon. Ce diagramme montre la présence de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  comme seul produit cristallin de réaction et la disparition des sels alcalins grâce au lavage. Aucune trace de borure de sodium ou de potassium n'est observée malgré la présence de potassium et de sodium dans le milieu réactionnel.

L'unique source de lithium dans cette synthèse est le lithium  $\text{Li}^+$  provenant du sel alcalin LiI, mais un anion I ne peut rester seul en fin de réaction. Bien que les octaèdres  $\text{B}_6$  soit formellement chargé  $2^-$  dans le composé finale, un transfert électronique partiel entre le bore et le lithium est aussi envisageable, il est donc difficile de connaître avec précision le degré d'oxydation du lithium dans  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ . Expérimentalement, au cours de la synthèse, un dégagement gazeux violet est observé et les tuyaux ainsi que l'huile du bulleur se colorent en jaune. Cette couleur est caractéristique du diiode gazeux et d'espèces iodées en solution. Une partie de l'iode initialement introduit sous forme d'iodure serait donc à un degré d'oxydation zéro en fin de réaction. De plus,

au moment de laver le tube de quartz en fin de synthèse, il est courant d'observer des crépitements sur le tube au contact de l'eau attribués à la présence de lithium métallique. Ainsi, Li et I<sub>2</sub> sont formés au cours de la réaction et sont issus de LiI. Il est difficile de connaître avec précision le mécanisme de nucléation de Li<sub>6</sub>B<sub>18</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> : y a-t-il eu réduction de Li<sup>+</sup> par NaBH<sub>4</sub>, une réaction d'oxydo-réduction entre Li<sup>+</sup> et I<sup>-</sup> formant I<sub>2(g)</sub> et Li<sup>0</sup> ? A haute température, ces réactions sont envisageables bien que les potentiels d'oxydation ne favorisent pas ces réactions dans les conditions standards, à 298 K ( $E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,05 \text{ V}$ ,  $E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,54 \text{ V}$ , le potentiel standard du couple mettant en jeu le bore est inconnu car le couple mis en jeu n'est pas déterminé mais les couples mettant en jeu B<sup>3+</sup>/B<sup>0</sup> ont généralement des potentiels compris entre les potentiels standards des deux couples précédents). En revanche, l'évaporation de I<sub>2(g)</sub> et H<sub>2(g)</sub> pourrait favoriser un déplacement d'équilibre.

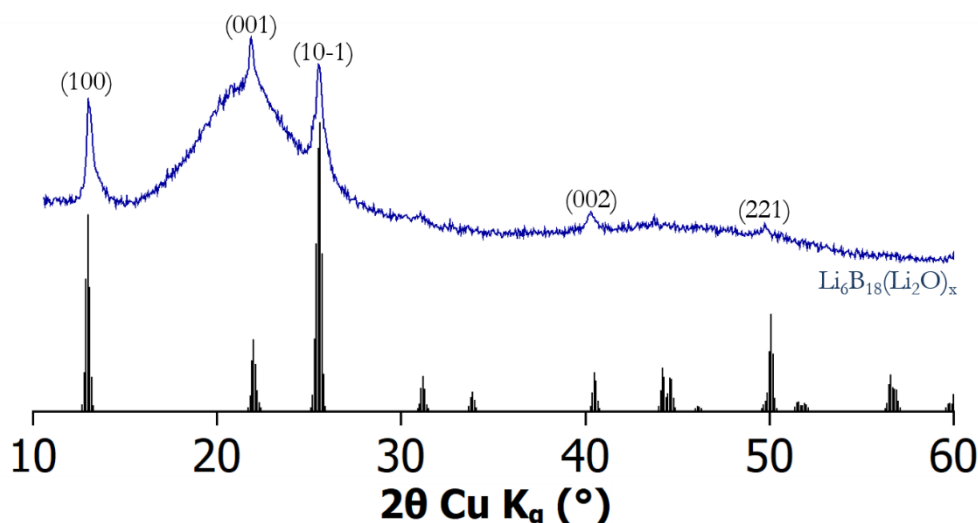


Figure II.7. Diagramme de diffraction des rayons X de Li<sub>6</sub>B<sub>18</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> synthétisé en sels fondus. En noir le diagramme de référence (ICSD 415266).

La taille des cristallites d'après la formule de Debye-Scherrer est d'environ 40 nm (Tableau II.2). Cette estimation est plus faible que les particules observées par SEM-FEG (Figure II.8. A) et par TEM (Figure II.7. B) où elles se présentent plutôt sous forme de cubes d'environ 100 nm de côté. Cette différence suggère que les particules obtenues sont polycristallines. La diffraction électronique a été réalisée sur une des particules (Figure II.8, C) : le plan atomique (100) a pu être indexé sur la structure Li<sub>6</sub>B<sub>18</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> confirmant ainsi la structure identifiée par DRX. La distance observée dans l'espace direct et mesurée sur le cliché HRTEM est cohérente avec la distance interplanaire des deux plans équivalents (100) et (010). Ainsi, les cubes présentent des facettes {100}.

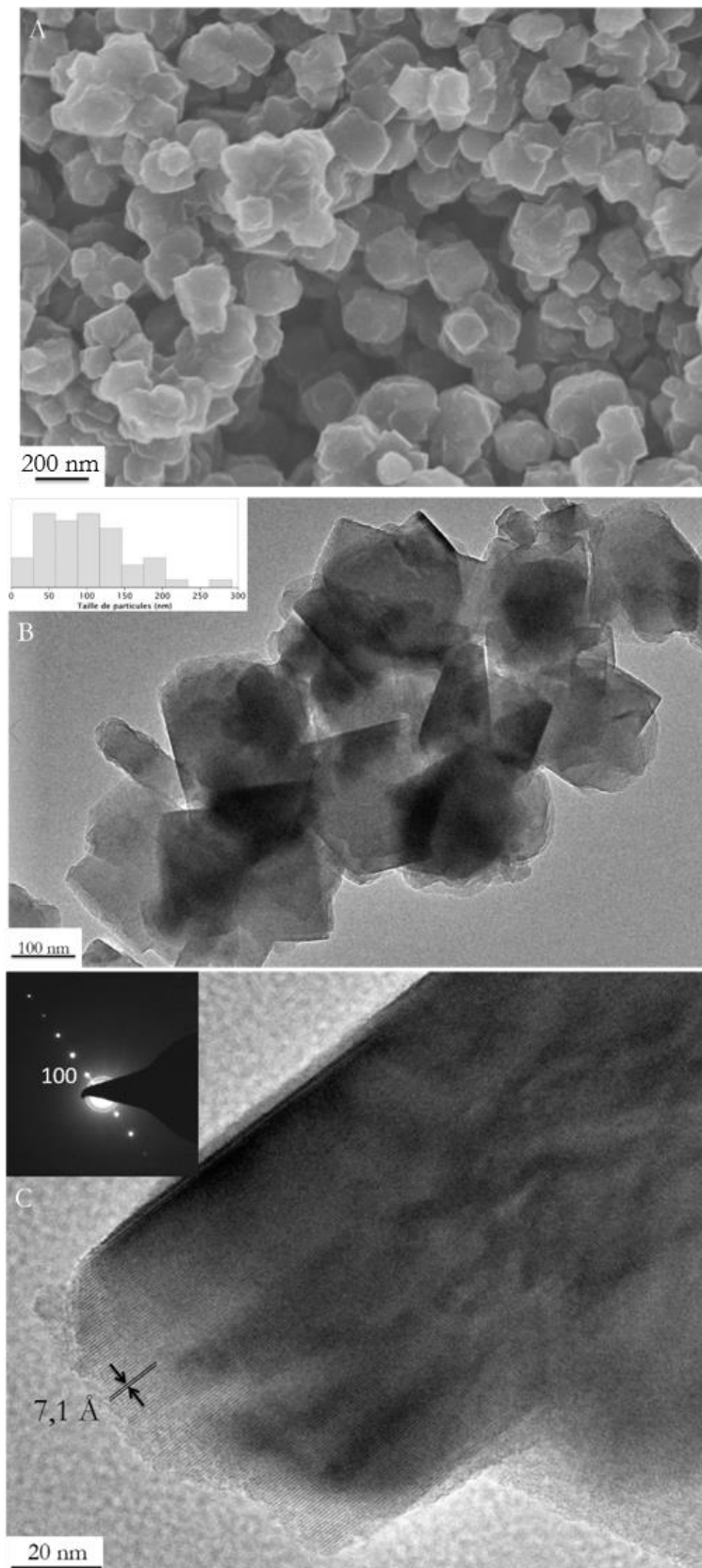


Figure II.8. (A) : Cliché SEM-FEG de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ . (B) : Cliché TEM de nanoparticules de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  obtenues par synthèse en sels fondus dans un creuset en molybdène. La distribution de taille a été calculée sur 50 particules. (C) : Mise en évidence du plan atomique (100) par diffraction électronique et HRTEM.



**Tableau II.2. Estimation de la taille des cristallites de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  par la formule de Debye-Scherrer.**

Plan atomique	(100)	(001)	(10-1)
Largeur de la particule (nm)	42	54	32

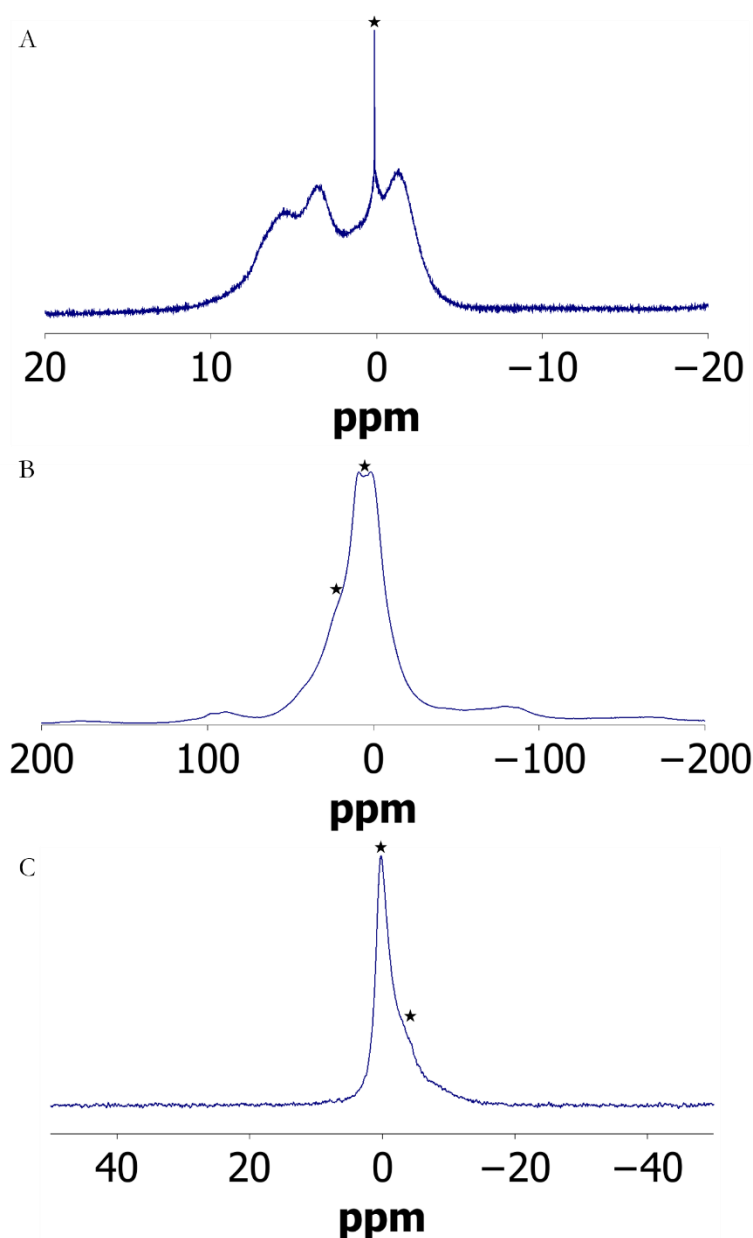
Comme mentionné dans l'introduction, il est difficile d'évaluer la composition des borures de lithium. En effet, le bore est difficilement détectable par EDX et il est tout simplement impossible d'évaluer la teneur de lithium, que ce soit par EDX et même par WDXRF. La spectroscopie XPS ne permet pas non plus de mesurer le lithium. Dans l'étude de von Schering et de ses collaborateurs<sup>13</sup>, la composition exacte et notamment le pourcentage  $x$  de  $\text{Li}_2\text{O}$  a été déterminée par analyse élémentaire. Nous n'avons pas réussi à mesurer le taux de lithium par ICP-OES au laboratoire. De plus, la littérature indique qu'il serait possible de retirer totalement l'agent structurant par lavage à l'eau à l'instar des zéolites<sup>13</sup>. Les preuves expérimentales de l'élimination totale de  $\text{Li}_2\text{O}$  sont par contre inexistantes, mis à part un changement de couleur des cristaux initialement rouges, qui virent au noir après lavage à l'eau. Ici les cristaux obtenus sont noirs après lavage au méthanol, ce qui peut suggérer une composition proche de celle décrite après lavage à l'eau dans la littérature non évaluée quantitativement.

L'origine de  $\text{Li}_2\text{O}$  et particulièrement de l'oxygène est attribuée à l'introduction d'oxyde de lithium au début de la synthèse. Sans cet oxyde, le système évolue vers  $\text{Li}_2\text{B}_6$  (Figure II.4.B.), qui n'est pas observé dans notre synthèse<sup>13</sup>. Trois possibilités s'offrent donc à nous : il n'y a pas d'agent structurant au sein de notre matériau, il existe une source d'oxygène dans la synthèse ou l'agent structurant n'est pas  $\text{Li}_2\text{O}$ . La première possibilité semble peu probable d'après les résultats exposés dans la littérature<sup>13</sup> : sans agent structurant, la structure  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  n'est pas obtenue. La synthèse se déroulant sous atmosphère inerte, la seule source d'oxygène possible sont les impuretés contenues dans les précurseurs initiaux (Tableau II.3). Supposons que les impuretés soient les hydroxydes des différents cations alcalins utilisés lors de la synthèse :  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{KOH}$ . Pour une synthèse classique, le nombre total de moles d'oxygène présent est égal à la somme des quantités de la dernière colonne du Tableau II.3. soit  $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol. Dans une synthèse classique, environ 150 mg de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  sont obtenus, correspondant à  $3,4 \cdot 10^{-5}$  mol d'oxygène. Les impuretés sont donc en quantité suffisante pour apporter l'oxygène nécessaire à la formation de l'agent structurant  $\text{Li}_2\text{O}$ .

**Tableau II.3. Pureté des précurseurs utilisés lors de la synthèse de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  et quantité d'oxygène en découlant.**

Précurseur	Pureté	Impureté	Quantité d'oxygène (mol)
LiI	99 %	LiOH	$1,2 \cdot 10^{-3}$
KI	99 %	KOH	$0,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{NaBH}_4$	98 %	NaOH	$0,3 \cdot 10^{-3}$

Pour aller plus loin dans l'étude structurale, la RMN permet de sonder les noyaux  $^7\text{Li}$  et le  $^{11}\text{B}$  à l'état solide (Figure II.9).



**Figure II.9. Spectres RMN à l'état solide de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  synthétisé en sels fondus. (A) : spectre  $^1\text{H}$ , (B) : spectre  $^{11}\text{B}$  et (C) : spectre du  $^7\text{Li}$ .**

Le spectre RMN du proton laisse apparaître un signal très fin vers 0 ppm en plus du signal du rotor entre -5 et 10 ppm (Figure II.9). Ce signal peut être attribué à la présence de molécules de méthanol provenant de l'étape de lavage en sel fondus. Le spectre RMN  $^{11}\text{B}$  présente une forme de pic complexe mettant en jeu au moins deux contributions que l'on peut attribuer aux deux bore inéquivalents dans la structure de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  (Figure II.5). Enfin le spectre RMN  $^7\text{Li}$  montre la présence d'au moins deux contributions différentes. Le pic fin aux alentours de 0 ppm a le même déplacement chimique que  $\text{Li}_2\text{O}$ . La deuxième contribution provient du lithium dans la structure qui existe dans trois positions inéquivalentes non résolues sur dans le spectre de la Figure II.9.

La modélisation du spectre RMN de cette phase cristalline est compliquée en raison des occupations partielles de  $\text{Li}_2\text{O}$  au sein des pores et de la charge partielle des atomes de bore. Dans la base des données de l'ICSD, trois entrées correspondent à trois pourcentages  $x$  différents de  $\text{Li}_2\text{O}$  au sein de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  (Tableau II.4). Sur ces trois fichiers, la formule théorique annoncée

## II.1. Synthèse et caractérisations

dans le titre ne correspond pas à la formule calculée à partir des taux d'occupations fournis dans les fichiers .cif. Les mailles élémentaires obtenues ainsi étant chargées, les calculs de modélisation DFT ne convergent pas. Il est donc difficile d'aller plus loin dans l'interprétation des spectres.

**Tableau II.4. Comparaison de la formule littérale des fichiers cristallographiques de l'ICSD**

Fiche ICSD	Formule théorique	Formule calculée avec les taux d'occupation	Différence
413587 <sup>13</sup>	$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0,70}$ $\text{Li}_{7,40}\text{B}_{18}\text{O}_{0,70}$	$\text{Li}_{7,27}\text{B}_{18}\text{O}_{0,70}$	-0,13 Li
415265 <sup>13</sup>	$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0,90}$ $\text{Li}_{7,80}\text{B}_{18}\text{O}_{0,90}$	$\text{Li}_{7,58}\text{B}_{18}\text{O}_{0,90}$	-0,22 Li
4155266 <sup>13</sup>	$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0,26}$ $\text{Li}_{6,52}\text{B}_{18}\text{O}_{0,26}$	$\text{Li}_{6,66}\text{B}_{18}\text{O}_{0,26}$	0,14 Li

Finalement, le borure de lithium obtenu présente une structure similaire à celle des bronzes de tungstène  $\text{AWO}_3$ . Ces bronzes présentant une bande plasmon dans l'infrarouge<sup>16</sup>, il nous a paru intéressant de mesurer le spectre de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ . Aucune bande n'a été observée dans l'infrarouge jusqu'à  $10\,000\text{ cm}^{-1}$  sur l'échantillon solide sous forme de poudre. Le matériau ne présente donc pas de bande plasmon dans cette gamme d'énergie.

Dans cette partie, nous avons réalisé la synthèse d'un borure de lithium pour la première fois à l'échelle nanométrique. Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence des conditions de synthèse, creuset, solvant, sur la nature du produit obtenu.

## II.2. Influence des conditions de synthèse

Les conditions de synthèse jouent énormément sur la cristallinité des phases obtenues. Dans le chapitre I, on a vu que  $\text{NaBH}_4$  se décomposait dans  $\text{NaI}$  dans un creuset en molybdène et dans  $\text{LiI/KI}$  dans un creuset en carbone vitreux pour donner un composé amorphe. Dans le début du chapitre, nous avons vu que la décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans  $\text{LiI/KI}$  dans un creuset molybdène menait au borure de lithium  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ . Afin d'étudier plus en détails l'influence des conditions de synthèse sur le produit obtenu, nous avons décidé de varier les couples (creuset, solvant) utilisé lors de la synthèse en utilisant des creusets en molybdène, carbone vitreux et nitrure de bore hexagonal ainsi que les solvants  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$  et le mélange eutectique  $\text{LiI/KI}$ . La synthèse en creuset carbone dans l'iodure de sodium a conduit lors de trois tentatives à l'explosion du creuset. Aucun produit n'a pu être récupéré. Une hypothèse pour expliquer cette explosion est l'intercalation de sodium entre les plans graphitiques du creuset même si les composés d'intercalation  $\text{Na}_x\text{C}$  n'existent pas dans la littérature.

Les diffractogrammes se rapportant à différentes conditions de synthèse sont répertoriés à la Figure II.10

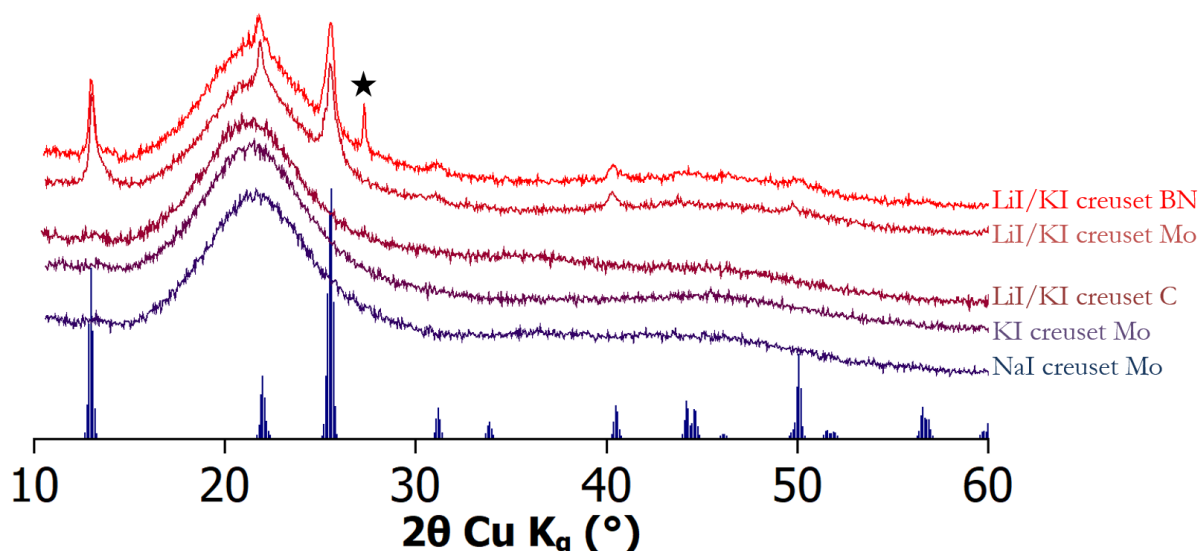


Figure II.10. Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres obtenues dans différents sels fondus et différents creusets après un chauffage d'une heure à 800 °C. L'étoile correspond à une impureté de nitrure de bore hexagonal. Le pic large à 22 degrés correspond au dome protecteur permettant la mesure sous argon.

Le premier paramètre clé de la synthèse est le solvant utilisé à travers la présence du cation alcalin présent en solution. Dans le cas d'une synthèse réalisée sans ions lithium dans NaI ou KI, le squelette  $\text{Li}_6\text{B}_{18}$  n'est pas obtenu et un solide amorphe est isolé après synthèse. Cette observation se comprend aisément en étudiant la structure cristallographique. Les octaèdres  $\text{B}_6$  sont organisés autour du cation  $\text{Li}^+$  en formant une cage représentée à la Figure II.11. Si l'on utilise un cation plus gros comme  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , la cavité est trop petite pour accueillir ce cation. En effet, la distance B-B interfeuillet est de 167,2 pm et seul  $\text{Li}^+$  a un rayon ionique plus faible. Une autre manière d'expliquer cette déstabilisation est qu'un plus gros cation va augmenter la distance interoctaédrique  $d_{\text{B-B}}$ . L'absence de cette liaison stabilisante, plus courte que les liaisons intraoctaédriques, déstabilise la structure et mène à un composé amorphe. Les diamètres ioniques sont rappelés au Tableau II.5.

Tableau II.5. Rayon ionique des différents cations alcalins. La distance interoctaédrique est notée  $d_{\text{B-B}}$ .

Cation alcalin	$\text{Li}^+$	$d_{\text{B-B}} = 167,2 \text{ pm}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$
Diamètre (pm)	152		204	276

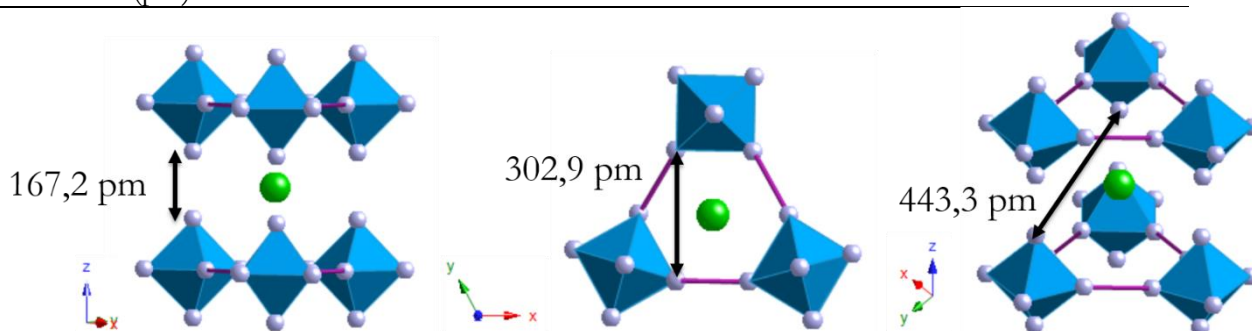


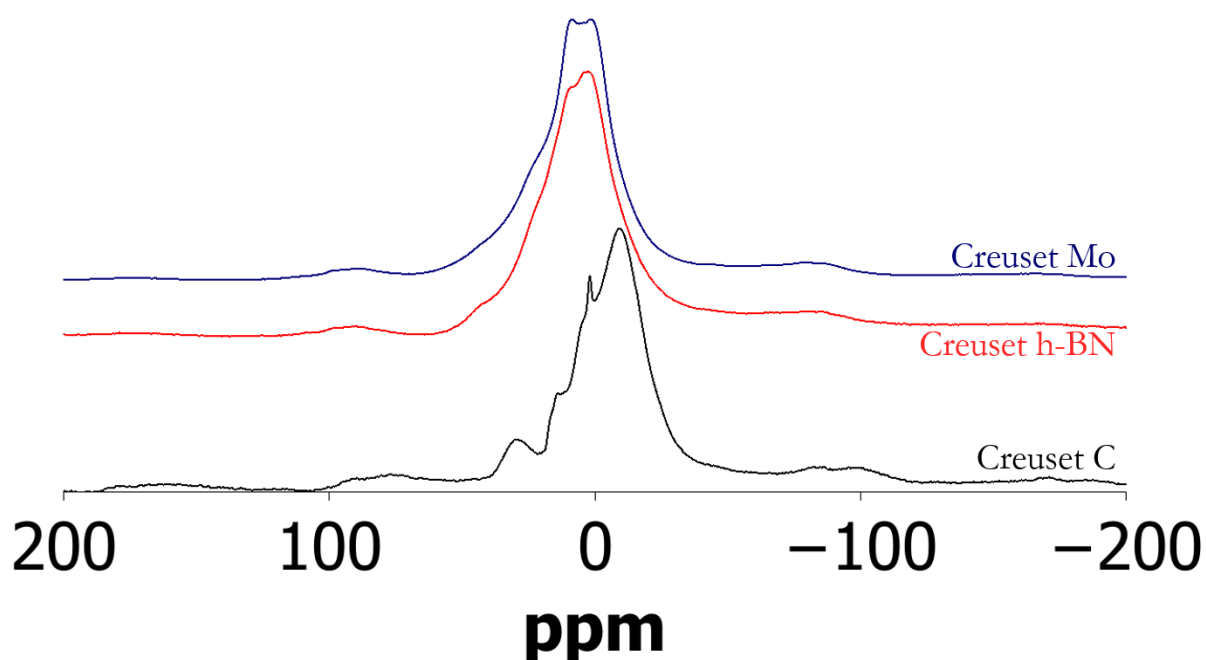
Figure II.11. Position du lithium dans la cage formée par les octaèdres de bore dans  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ .

Un second paramètre important est le creuset utilisé lors de la synthèse. Alors que dans les creusets en molybdène et nitrure de bore on observe la précipitation de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ , c'est un

## II.2. Influence des conditions de synthèse

composé amorphe qui est obtenu lors de la synthèse dans un creuset en carbone (Figure II.10). Remarquons que le creuset h-BN contamine l'échantillon d'après la DRX indiquant que le creuset s'effrite au cours de la synthèse. La différence entre les produits s'observe aussi par RMN  $^{11}\text{B}$  (Figure II.12) qui montre une organisation différente pour la synthèse s'étant déroulée dans un creuset en carbone. Deux explications possibles peuvent être données. La première est que la nucléation du borure de lithium est favorisée sur les parois de molybdène et de nitrure de bore. La seconde est qu'au contraire c'est la présence de carbone qui déstabilise  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ .

Un élément de réponse peut être apporté en réalisant une synthèse dans l'eutectique LiI/KI dans un creuset en molybdène mais en présence de carbone vitreux. Ce carbone provient d'un creuset cassé, ce qui devrait lui assurer la même chimie de surface. Afin de maximiser la surface de contact, le carbone vitreux est broyé en même temps que les précurseurs réactionnels. Après cette synthèse, le borure de lithium  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  est obtenu. Cette expérience suggère que ce n'est pas le carbone qui déstabilise la structure mais bien les parois de molybdène ou de nitrure de bore qui favorisent la nucléation de cette phase. Ce résultat peut sembler inattendu si l'on considère les états de surface : le nitrure de bore est un composé lamellaire covalent proche du graphite, donc *a priori* au carbone vitreux, et c'est pourtant le molybdène qui donne le même résultat.



**Figure II.12.** Spectres RMN des produits obtenus lors d'une synthèse dans l'eutectique LiI/KI fondu pour un creuset en carbone (noir), molybdène (bleu) et h-BN (rouge).

Un résumé des produits obtenus en fonction des conditions de synthèse est donné au Tableau II.6.

**Tableau II.6.** Tableau récapitulatif des produits obtenus en fonction des conditions de synthèse : creusets utilisés et sels utilisés, à 800 °C pendant 1 heure.

Creuset	LiI/KI	NaI
Molybdène	$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2)_x$	Amorphe
Nitrure de bore	$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$	Amorphe
Carbone vitreux	Amorphe	Explosion

Dans cette partie, nous avons développé la synthèse de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ , obtenu pour la première fois à l'échelle nanométrique. L'influence des conditions de synthèse, notamment la nature du solvant et du creuset, a été étudiée. Dans la partie suivante, on s'intéresse au comportement sous haute pression et haute température de ce composé, utilisé comme un précurseur de synthèse.

### III. Etude sous haute pression et haute température

Le borure de lithium  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  synthétisé dans la partie II se décompose à 240 °C après avoir été exposé à l'air et à l'humidité ambiante<sup>13</sup>. Dans cette partie nous allons chercher à retarder cette décomposition en appliquant des hautes pressions dans le but de permettre la cristallisation de nouvelles phases. Un assemblage haute pression est donc réalisé et chargé en boîte à gants sous atmosphère inerte avec la poudre de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ . Cet assemblage est transporté sous atmosphère inerte jusqu'au synchrotron SOLEIL puis placée dans une presse Paris-Edimbourg sur la ligne de lumière PSICHE dans une atmosphère non contrôlée. La pression est fixée à 5 GPa. Un protocole détaillé est fourni dans l'Annexe II.

Pour suivre les changements de phase lors de la montée en température, les diagrammes de diffraction sont enregistrés *in situ* au synchrotron SOLEIL au sein même de la presse Paris-Edimbourg (Figure II.13). Ces diagrammes enregistrés en dispersion en énergie en keV (voir chapitre I) sont convertis en  $2\theta$  avec la longueur d'onde du cuivre  $\text{K}_\alpha$ .

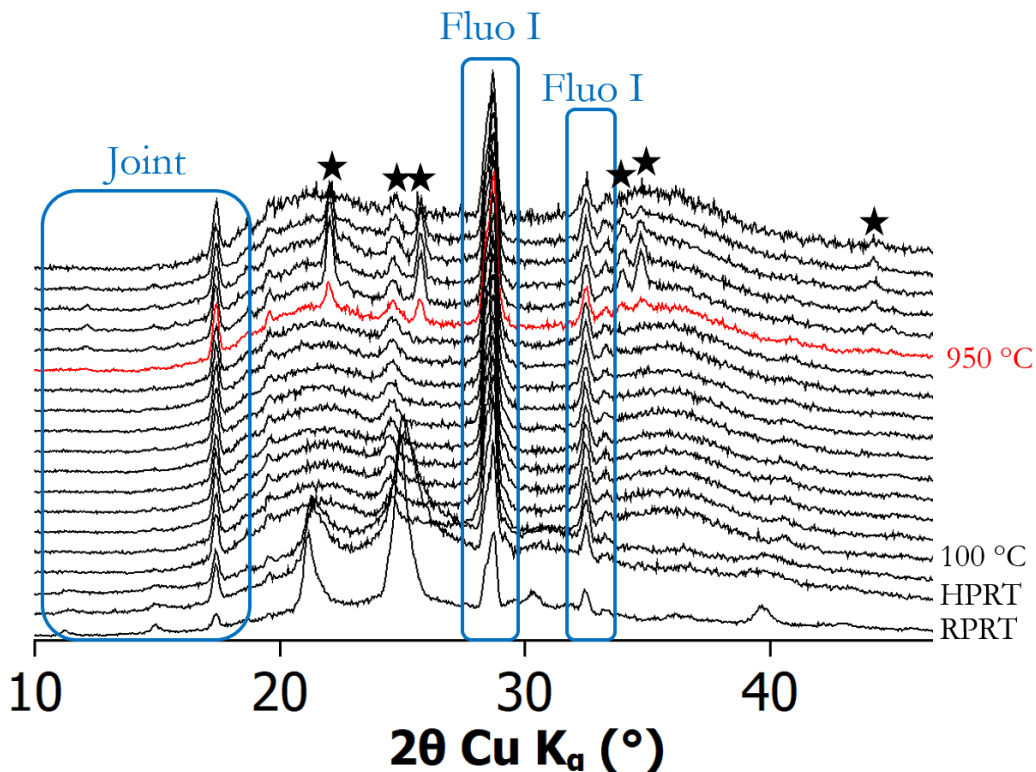
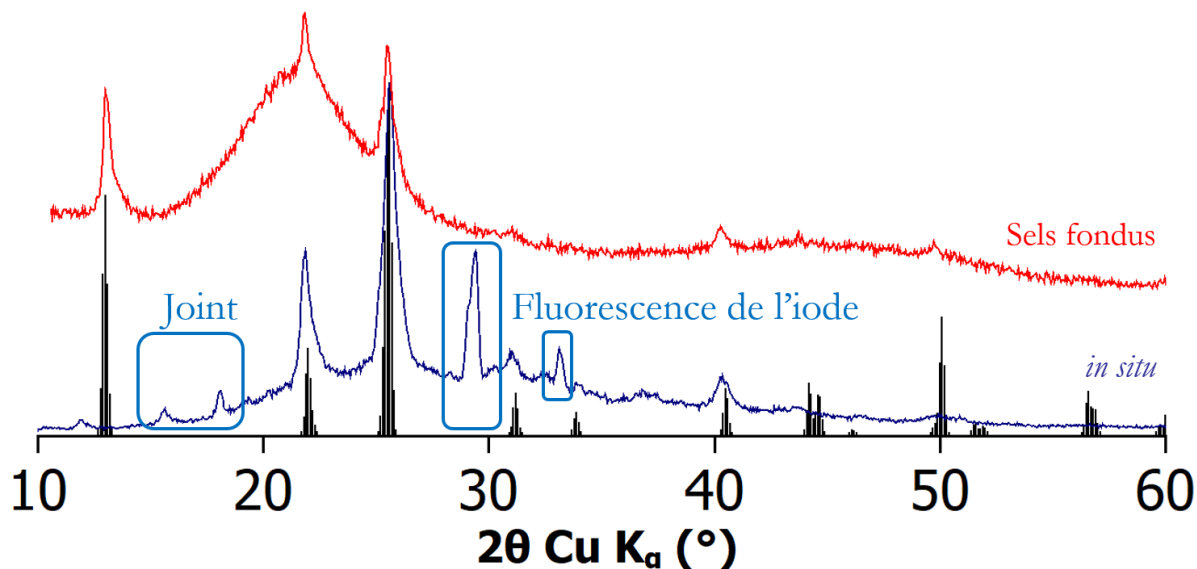


Figure II.13. Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre réalisés *in situ* au sein de la presse Paris-Edimbourg à 5 GPa au cours du chauffage de l'échantillon. Les pics de diffraction d'une nouvelle phase cristallisant aux alentours de 950 °C à 5 GPa sont indiqués par des étoiles. Les diagrammes enregistrés à pression ambiante et température ambiante, à 5 GPa et température ambiante et à 5 GPa et à 100 °C sont respectivement indexés par RPRT, HPRT et 100 °C. Les signaux issus du joint en pyrophyllite et de la fluorescence de l'iode sont entourés en bleu sur la figure.

### III. Etude sous haute pression et haute température

Le premier diagramme de diffraction des rayons X enregistré au synchrotron à pression et température ambiantes (RPRT) est retracé à la Figure II.14. Grâce à ce diagramme, on s'assure que le précurseur  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  n'a pas été dégradé avant le début de l'expérience. On peut remarquer la présence de pics supplémentaires sur le diagramme de diffraction qui sont attribués à la présence du joint en pyrophyllite en dessous de 18 degrés et à la fluorescence X de l'iode à 29 et 32 degrés, reliquat des sels fondus.



**Figure II.14. Diagrammes de diffraction des rayons X de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  à pression et température ambiantes en sortie des sels fondus (rouge) et au synchrotron (en bleu). Les pics supplémentaires sont attribués à la présence du joint en pyrophyllite et à la fluorescence de l'iode.**

A la Figure II.13, le diagramme de diffraction X est mesuré à température ambiante sous haute pression (5 GPa, indexé HPRT sur la Figure II.13) indique deux phénomènes. Le premier est un décalage des pics de diffraction vers les grands angles lors de la mise sous pression. Ce phénomène est parfaitement compréhensible puisqu'il correspond à une diminution des paramètres de mailles lors de la compression. Le second phénomène est un élargissement et un écrasement des pics sous la pression. Ce phénomène classiquement observé est dû à la création de contraintes sous pression, voire à une amorphisation partielle du composé sous pression. Cette hypothèse est en accord avec la disparition totale des pics de diffraction dès le début du chauffage à 100 °C.

Lors du chauffage, le matériau reste amorphe jusqu'à 950°C où des pics de diffraction apparaissent. (courbe rouge, Figure II.13). Cette phase est stable jusqu'à 1200 °C, température à laquelle l'échantillon n'est plus observé par DRX. L'augmentation de la température n'est plus possible en raison d'une chute de la résistivité du four en graphite de l'assemblage. Le chauffage a duré environ 23 minutes. L'expérience est alors arrêtée mais aucun échantillon ne peut être récupéré en raison d'une explosion de l'assemblage à 1200 °C. Cette explosion peut correspondre à celle reportée dans la littérature à 240 °C à pression ambiante.

Cet exemple montre encore une fois la puissance de la caractérisation *in situ*. Les conditions d'obtention d'un solide (pression, température, temps de chauffage) peuvent être ciblées malgré une décomposition qui rend difficile les études de transitions structurales. Afin d'isoler la phase cristalline obtenue *in situ* et de déterminer sa structure, une expérience *ex situ* a été réalisée au

laboratoire.  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  est chargé dans un assemblage haute pression en boîte à gants et chauffé à 1000 °C en 20 minutes suivi d'un palier d'une minute.

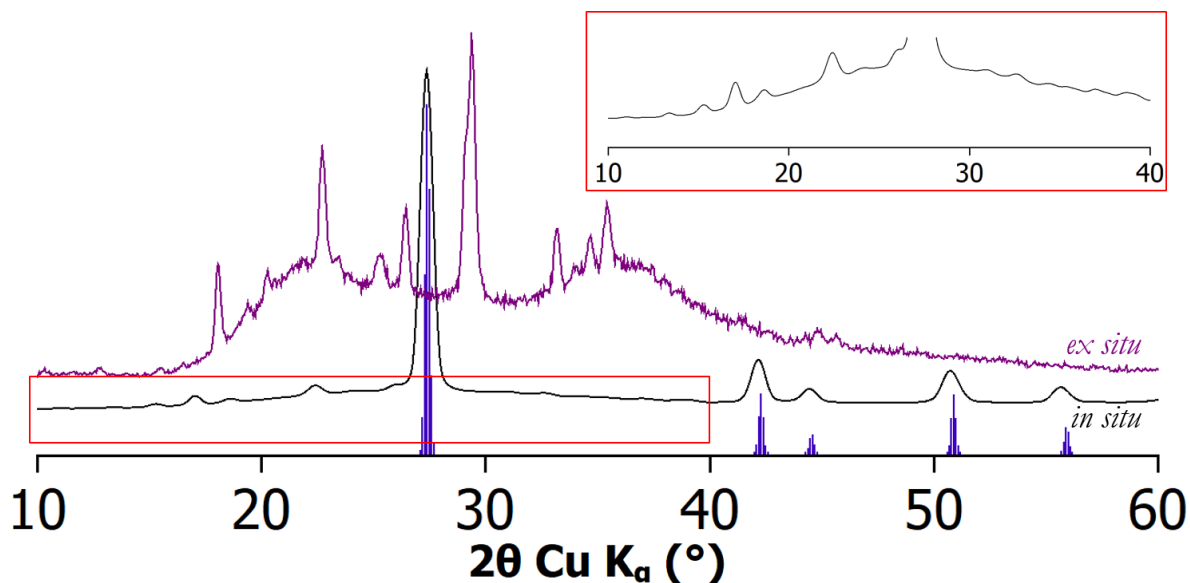


Figure II.15. Diagramme de diffraction des rayons X à 5 GPa *ex situ* (violet) et *in situ* (noir) du précurseur  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  chauffé à 1000 °C. Le diagramme de diffraction des rayons X de h-BN (en bleu) est donné comme référence. L'encart en haut à droite correspond à un zoom de la courbe *in situ*.

La Figure II.15. montre le diagramme de diffraction des rayons X du composé synthétisé après un traitement à 1000 °C et à 5 GPa. Ce diagramme est réalisé à pression et température ambiantes à l'abri de l'humidité ambiante sous atmosphère inerte. Le nitrure de bore provient de l'assemblage haute pression. La phase cristalline obtenue ne correspond pas à une phase cristalline référencée dans les bases de données ni à la phase obtenue *in situ* à 5 GPa (qui n'est peut-être pas récupérable à pression ambiante). La phase obtenue à 5 GPa *in situ* n'est *a priori* pas métastable à pression ambiante et se décompose lors de la décompression.

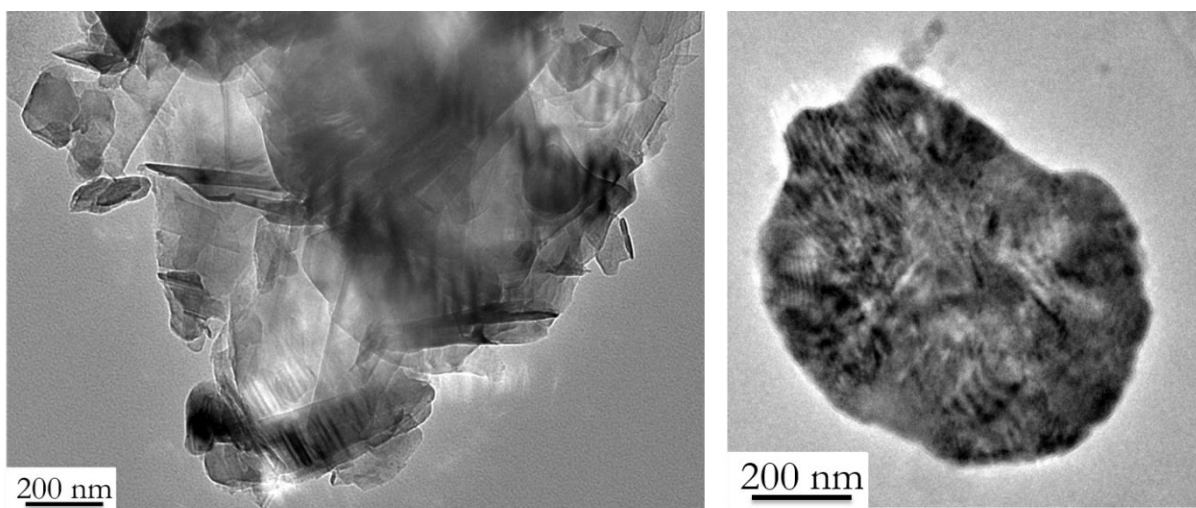


Figure II.16. Images TEM de l'échantillon obtenu après chauffage à 1000 °C et 5 GPa du précurseur  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ .



### III. Etude sous haute pression et haute température

Des clichés TEM du produit obtenu sont présentés à la Figure II.16. Les particules ont une taille caractéristique d'environ 500 nm. Elles présentent des variations de contraste typique d'un matériau cristallin.

La transformation chimique est confirmée par la RMN à l'état solide réalisée sous atmosphère inerte (Figure II.17). Cette étude montre un environnement local du bore complètement différent après traitement HPHT. Trois pics apparaissent vers -15, 0 et 23 ppm qui ne sont pas caractéristiques du bore oxydé. La différence de rapport signal sur bruit s'explique par la faible quantité d'échantillon obtenue après le traitement haute pression. De même le spectre Raman est complètement modifié après la réaction à 5 GPa. Dans  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ , trois bandes sont initialement observées à 735, 1130 et 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont caractéristiques du réseau octaédrique  $\text{B}_6$  et peuvent respectivement être attribuées aux modes de vibration  $\text{T}_{2g}$ ,  $\text{E}_g$  et  $\text{A}_{1g}$ <sup>17,18</sup>. Après traitement, ces trois bandes disparaissent au profit d'une bande à 780  $\text{cm}^{-1}$  et d'une bande très large à 1280  $\text{cm}^{-1}$ . Un pic fin aux alentours de 1366  $\text{cm}^{-1}$  indique la présence de nitrure de bore provenant du creuset utilisé dans l'assemblage haute pression.

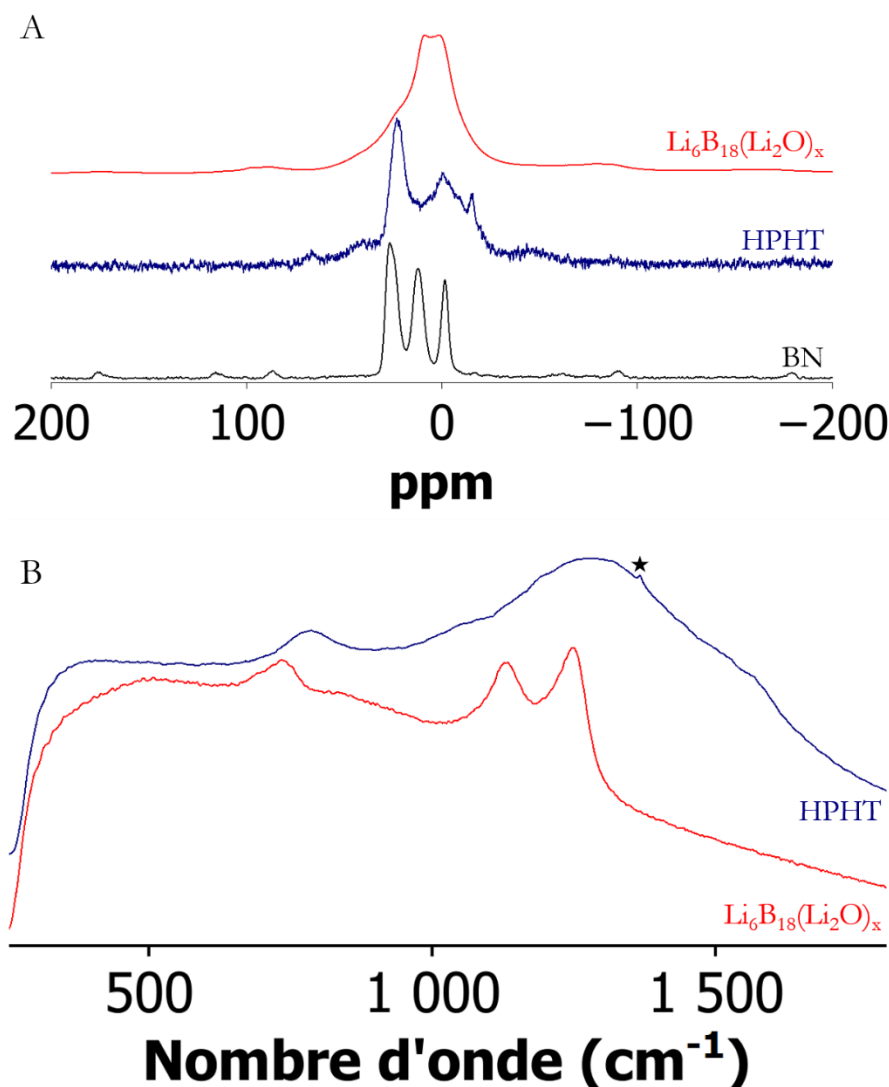


Figure II.17. (A) : Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  à l'état solide avant (rouge) et après (bleu) traitement HPHT ainsi que le spectre de h-BN (noir). (B) : Spectre Raman avant (rouge) et après (bleu) traitement HPHT. L'étoile correspond à une bande de vibration liée à la présence de h-BN issu du creuset HPHT.

### III. Etude sous haute pression et haute température

Actuellement, il est difficile d'approfondir la compréhension du système. Après s'être assuré de la bonne reproductibilité des expériences HPHT, la structure obtenue à pression ambiante après traitement HPHT sera résolue au Laboratoire de Cristallographie et de Science des Matériaux (CRISMAT) à Caen par précession des électrons en mode tomographie (PEDT). Cette technique permet de résoudre des structures cristallographiques en travaillant sur des cristaux de tailles nanométriques ce qui peut être compliqué par diffraction des rayons X, les pics de diffraction s'élargissant avec la diminution de la taille des particules entraînant une perte d'information structurale. Une fois la structure résolue, les signaux de Raman et de RMN pourront être attribués et des études de propriétés en rapport avec la structure pourront être entreprises.

## Conclusion

Du point de vue de la synthèse en sels fondus, ce chapitre nous permet de rendre compte de la complexité de ces solvants. LiI ne joue plus ici le rôle de simple solvant : il est consommé au cours de la réaction et est utilisé comme un réservoir de lithium pour former  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ . Les conditions de synthèse influent grandement sur le produit obtenu : dans un creuset en carbone,  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  ne cristallise pas alors que c'est le cas dans un creuset en molybdène. Enfin le rayon ionique du cation utilisé est suffisant pour gouverner la cristallisation.

Dans ce chapitre, nous avons réussi à synthétiser un borure de lithium organisé autour d'un agent neutre, probablement  $\text{Li}_2\text{O}$ . La synthèse en sels fondus nous a permis d'obtenir pour la première fois ce composé à l'échelle nanométrique. Remarquons que les hautes pressions n'ont pas été utilisées comme dans le chapitre I pour empêcher la croissance des nanocristaux lors du chauffage mais bien pour retarder la décomposition de ce composé. A pression ambiante,  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  se décompose à 240 °C. A 5 GPa, la décomposition est retardée à 1200 °C ce qui permet d'explorer une chimie totalement nouvelle pour ce composé. Un nouveau composé est obtenu à 950 °C qui n'est pas référencé dans la littérature. Après s'être assuré de la bonne reproductibilité des expériences, la résolution structurale de ce composé nous permettra de mieux appréhender le mécanisme de formation du composé à partir de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ .

## Références

- Naslain, R. & Etourneau, J. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **236**, 484–487 (1966).
- A. Ammar *et al.* Investigation of the Electronic and Structural Properties of Potassium Hexaboride, KB<sub>6</sub>, by Transport, Magnetic Susceptibility, EPR, and NMR Measurements, Temperature-Dependent Crystal Structure Determination, and Electronic Band Structure Calculations. (2004).
- Naslain, R. & Kasper, J. S. The crystal structure of the  $\phi$  phase in the boron-sodium system. *J. Solid State Chem.* **1**, 150–151 (1970).
- Naslain, R., Guette, A. & Hagenmuller, P. Crystal chemistry of some boron-rich phases. *J. Less Common Met.* **47**, 1–16 (1976).
- Albert, B. & Hofmann, K. Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of Na<sub>3</sub>B<sub>20</sub>, determined and refined from X-ray and Neutron Powder Data. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **625**, 709–713 (1999).
- Albert, B. The Structure Chemistry of Boron-Rich Solids of the Alkali Metals. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1679–1685 (2000).
- Wörle, M. & Nesper, R. Infinite, Linear, Unbranched Borynide Chains in LiB<sub>x</sub>—Isoelectronic to Polylyne and Polycumulene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2349–2353 (2000).
- Mair, G., von Schnering, H. G., Wörle, M. & Nesper\*, R. Dilithium Hexaboride, Li<sub>2</sub>B<sub>6</sub>. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **625**, 1207–1211 (1999).
- Mair, G., Nesper, R. & von Schnering, H. G. Trilithium tetradecaboride Li<sub>3</sub>B<sub>14</sub>: Synthesis, structure, and properties. *J. Solid State Chem.* **75**, 30–40 (1988).
- Kobayashi, M., Higashi, I., Matsuda, H. & Kimura, K. Rietveld analysis of LiB<sub>13</sub> with  $\beta$ -rhombohedral boron structure. *J. Alloys Compd.* **221**, 120–124 (1995).
- Vojteer, N. *et al.* Lithium Intercalation into  $\beta$ -Rhombohedral Boron: LiB<sub>10</sub> or Li<sub>30</sub>B<sub>309</sub>? *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **635**, 653–659 (2009).
- Albert, B. The Structure Chemistry of Boron-Rich Solids of the Alkali Metals. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1679–1685 (2000).
- Wörle, M., Nesper, R., Mair, G. & von Schnering, H. G. Li<sub>6</sub>B<sub>18</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> – A boride with a porous framework of B<sub>6</sub> octahedra. *Solid State Sci.* **9**, 459–464 (2007).
- Shen, Y. F. *et al.* Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: Preparation, Characterization, and Applications. *Science (80-. )*. **260**, (1993).
- Albert, B. *et al.* “NaB<sub>15</sub>”: A New Structural Description Based on X-ray and Neutron Diffraction, Electron Microscopy, and Solid-State NMR Spectroscopy. *Chem. Eur. J.* **6**, 2531–2536 (2000).
- Mattox, T. M., Bergerud, A., Agrawal, A. & Milliron, D. J. Influence of Shape on the Surface Plasmon Resonance of Tungsten Bronze Nanocrystals. *Chem. Mater.* **26**, 1779–1784 (2014).
- Yahia, Z., Turrell, S., Turrell, G. & Mercurio, J. P. Infrared and Raman spectra of hexaborides: force-field calculations, and isotopic effects. *J. Mol. Struct.* **224**, 303–312 (1990).

## Références

18. Groome, C., Roh, I., Mattox, T. M. & Urban, J. J. Effects of Size and Structural Defects on the Vibrational Properties of Lanthanum Hexaboride Nanocrystals. *ACS Omega* **2**, 2248–2254 (2017).



## Chapitre III. Synthèse d'un borocarbure alcalin de taille nanométrique

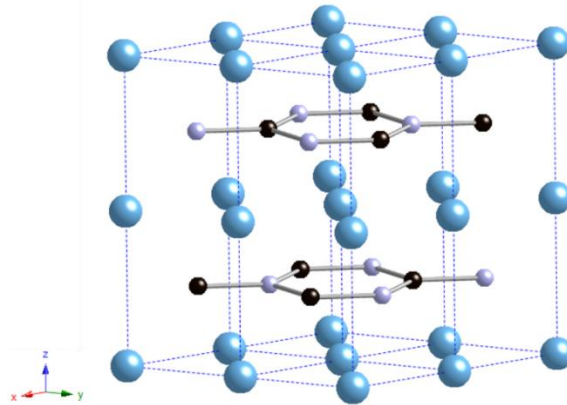
---

## I. Bibliographie

Le chapitre III décrit la synthèse de borocarbures de potassium et de sodium pour la première fois à l'échelle nanométrique. Ce chapitre présente dans une première partie les borocarbures alcalins existants dans la littérature, lithium inclus, ainsi que leurs méthodes de synthèse relevant des techniques classiques de chimie du solide. Nous verrons ensuite comment la synthèse en sels fondus permet d'obtenir des nanoparticules de borocarbures alcalins. L'influence des conditions de synthèse sera discutée notamment le rôle des cations alcalins présents pendant la réaction. Dans une dernière partie, l'utilisation du borocarbure de sodium comme précurseur de carbure de bore sera explorée et une preuve de concept d'une mise en forme par dip-coating sera discutée.

## I. Bibliographie

Dans le chapitre précédent, on s'est intéressé aux borures alcalins, mais il existe une classe de composés mélangeant bore, métaux alcalins et carbone au sein d'un même matériau : les borocarbures alcalins. En rajoutant le carbone comme paramètre dans cette partie du manuscrit, les systèmes ternaires abordés sont plus riches, mais aussi plus complexes. Avec deux éléments légers vicinaux du tableau périodique, la détermination de la composition des solides est également plus ardue<sup>1</sup>. De même que pour les borures alcalins, il n'existe pas de borocarbure de rubidium ni de césium.



**Figure III.1. Structure cristallographique de LiBC (ICSD 78731) : les atomes de lithium, bore et carbone sont respectivement en bleu, gris et noir.**

Il existe en revanche six borocarbures de lithium dans la littérature. Le premier a été découvert en 1995 et peut être vu comme un hétérographite dans lequel sont intercalés des atomes de lithium de formule  $\text{LiBC}^2$  (Figure III.1). Un second borocarbure de lithium de formule  $\text{LiBC}_3$  peut être vu comme une superposition de plans graphitiques et hétérographitiques BC entre lesquels sont intercalés des atomes de lithium<sup>3</sup>. Ces deux composés d'intercalation ont été étudiés dans le cadre des batteries lithium-ion dans le but de maximiser la densité énergétique par rapport aux anodes en graphite, le bore étant plus léger que le carbone<sup>4,5</sup>.

Un troisième borocarbure de lithium possédant une structure quadratique a été découvert en 2015<sup>6</sup>.  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$  présente une organisation cristallographique singulière : une sous-structure de tétraèdres de bore déformés qui sont reliés entre eux par des atomes de carbone.

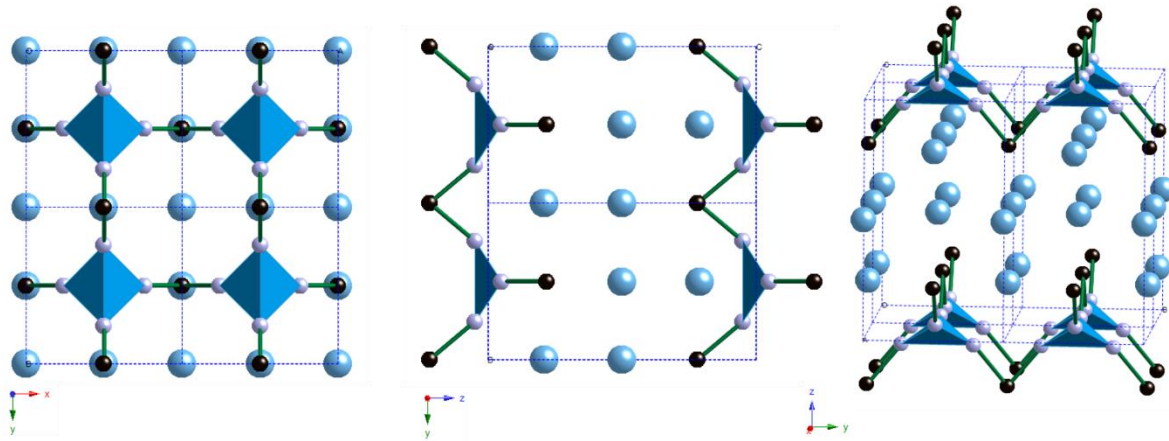


Figure III.2. Structure cristallographique de  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$  (ICSD 252308) : les atomes de lithium, bore et carbone sont respectivement en bleu, gris et noir.

Trois borocarbures de lithium riches en bore dans lesquels on retrouve des icosaèdres  $\text{B}_{12}$  comme unités structurales ont été recensés dans la littérature jusqu'à ce jour. Les trois structures de  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2^7$  (2006),  $o\text{-LiB}_{13}\text{C}_2^7$  (2006) et  $r\text{-LiB}_{13}\text{C}_2^8$  (2019) ont toutes les trois été résolues par Hillebrecht et ses collaborateurs (Figure III.3).



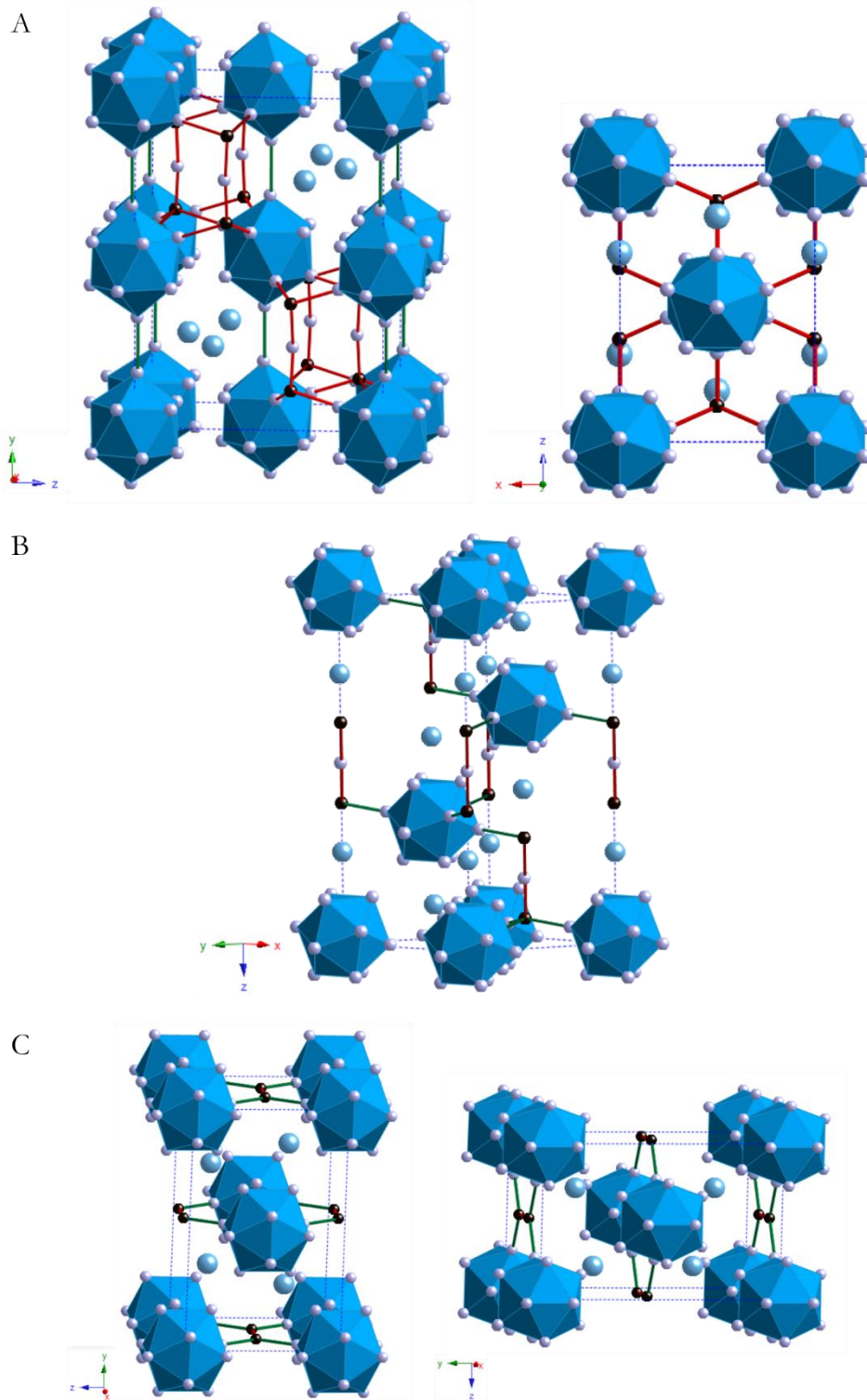


Figure III.3. Borures de lithium riche en bore. (A) :  $o\text{-LiB}_{13}\text{C}_2$  (ICSD 415557). (B) : au milieu  $r\text{-LiB}_{13}\text{C}_2$  (adapté de ICSD 260681). (C) : en bas  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$  (ICSD 415556). Les atomes de lithium, bore et carbone sont respectivement en bleu, gris et noir.

En comparaison, la famille des borocarbures de sodium et de potassium est beaucoup plus restreinte. Il n'existe en effet qu'une seule structure cristallographique, qui est commune aux deux phases  $\text{NaB}_5\text{C}$  et  $\text{KB}_5\text{C}$ .

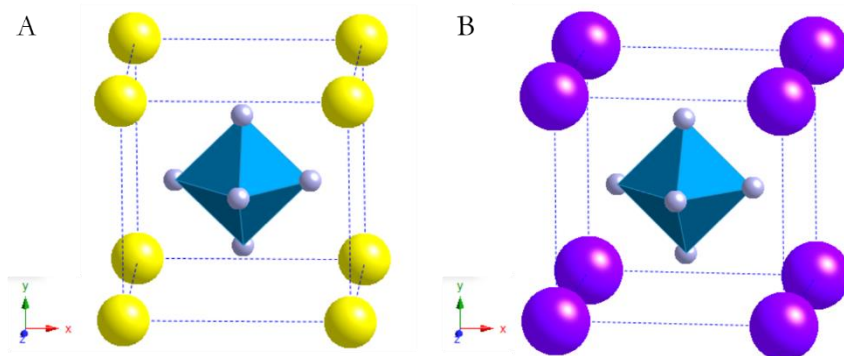


Figure III.4. (A) : Structure cristallographique  $\text{NaB}_5\text{C}$  (ICSD 408930). (B) : Structure cristallographique de  $\text{KB}_5\text{C}$  (ICSD 410527). Les atomes de bore, sodium et potassium sont respectivement en gris, jaune et violet<sup>12,13</sup>.

La structure cubique de  $\text{NaB}_5\text{C}$  et  $\text{KB}_5\text{C}$  est semblable à celle de  $\text{KB}_6$  présentée dans le chapitre II : ces deux structures ne diffèrent que par la présence d'un carbone au sein d'un octaèdre. Dans la publication de 2004 de Etourneau et ses collaborateurs<sup>13</sup>, la formule exacte des différents composés  $\text{K}_{1-x}\text{B}_6$  est déterminée par ICP. L'ICP ne permet pas *a priori* de doser le carbone précisément. En revanche, la présence de carbone est confirmée par EELS dans le cas de la synthèse de  $\text{KB}_5\text{C}$  décrite par Abert et ses collaborateurs<sup>14</sup>. Il est donc difficile de conclure sur l'existence d'un hexaborure de potassium  $\text{KB}_6$  exempt de carbone même s'il existe une différence entre les paramètres de maille déterminés par affinement de Rietveld et une différence de couleur entre ces deux composés (Tableau III.1).

Tableau III.1. Caractéristiques structurales de  $\text{KB}_5\text{C}$  et  $\text{KB}_6$ .

	Température (K)	a (Å)	Couleur
$\text{KB}_5\text{C}$ <sup>15</sup>	296	4,128	noire
$\text{K}_{0,95}\text{B}_6$ <sup>13</sup>	300	4,224	rouge
$\text{K}_{0,84}\text{B}_6$ <sup>13</sup>	-	-	noire

Théoriquement, les règles de Wade<sup>16,17</sup> (Cf. Annexe I) prévoient qu'une structure basée sur des octaèdres  $\text{B}_6$  a besoin de vingt électrons pour être stable. Un octaèdre  $\text{B}_6$  n'apporte que dix-huit électrons à la structure (trois par atome de bore). Les deux électrons manquants peuvent provenir d'un transfert électronique depuis le métal<sup>18</sup>. Les structures de type  $\text{CaB}_6$  sont donc particulièrement stables en raison de leur structure électronique à couche fermée. On a vu par ailleurs au chapitre précédent qu'il existait aussi une structure de formule  $\text{Li}_2\text{B}_6$  basée sur des octaèdres et stable du point de vue des règles de Wade.

En revanche, le transfert d'un seul électron ne suffit pas à stabiliser la structure. Les composés de type  $\text{AB}_6$  avec A un cation alcalin ne sont donc pas stables. Le cas du sodium confirme ces règles :  $\text{NaB}_6$  n'existe pas, contrairement à  $\text{NaB}_5\text{C}$  où l'électron provenant du sodium vient compléter les dix-neuf électrons que possède le cluster  $\text{B}_5\text{C}$ . La question de l'existence de  $\text{KB}_6$  et de sa métastabilité reste donc ouverte.

## I. Bibliographie

Les conditions de synthèse des différents borocarbures alcalins sont résumées au Tableau III.2.

**Tableau III.2. Conditions de synthèse des différents borocarbures alcalins.**

	Température (°C)	Temps (h)	Précurseur	Méthode
LiBC <sup>2</sup>	1500	1	Li, β-B, C <sub>(gr)</sub>	Flux de lithium Ampoule scellée
LiBC <sub>3</sub> <sup>3</sup>	1200	0,25	Li, B, C <sub>(gr)</sub>	Ampoule scellée
Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> C <sub>2</sub> <sup>7</sup>	1300	70	Li, B, C	Ampoule scellée
o-LiB <sub>13</sub> C <sub>2</sub> <sup>7</sup>	1300	70	Li, B, C	Flux d'étain Ampoule scellée
r-LiB <sub>13</sub> C <sub>2</sub> <sup>8</sup>	1300	30	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , β-B	Flux de cuivre Ampoule scellée
Li <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sup>6</sup>	1200	0,25	Li, B, C <sub>(gr)</sub>	Ampoule scellée
NaB <sub>5</sub> C <sup>15</sup>	1050	2	Na, B, C <sub>(gr)</sub>	Ampoule scellée
NaB <sub>5</sub> C <sup>11,19</sup>	900	24	Na, B, C <sub>(am)</sub>	Ampoule scellée Flux de sodium
KB <sub>5</sub> C <sup>14,15</sup>	1100	16	K, B, C <sub>(gr)</sub>	Ampoule scellée

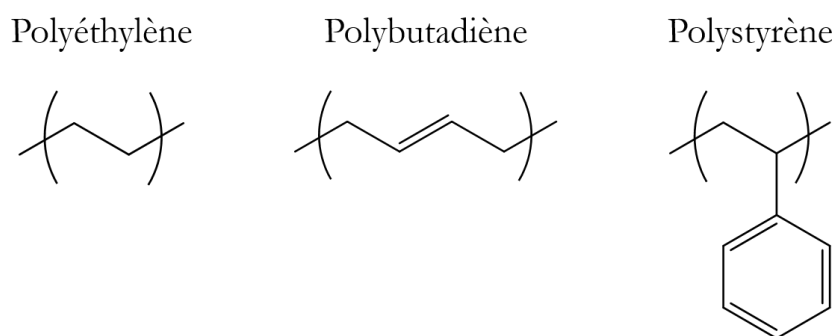
Afin d'obtenir des borocarbures alcalins de taille nanométrique, il nous faut résoudre sensiblement les mêmes problèmes expérimentaux qu'au chapitre II. L'utilisation de voies de synthèses classiques de la chimie du solide avec l'utilisation de précurseurs élémentaires peu réactifs nécessite des hautes températures, ce qui empêche l'isolation de phases métastables, l'obtention de nanoparticules ou de matériaux nanostructurés. La synthèse en sels fondus semble donc un moyen intéressant pour obtenir des borocarbures alcalins à l'échelle nanométrique.

En revanche, contrairement au chapitre précédent, une question importante se pose : quel précurseur de carbone peut-on utiliser lors d'une synthèse colloïdale ? Le précurseur de carbone doit présenter les caractéristiques suivantes :

- ❖ Il doit être suffisamment réactif pour réagir à des températures inférieures à 1000 °C. Les formes de carbone élémentaire graphite et diamant ont donc peu de chance de remplir ce rôle.
- ❖ Il ne doit pas contenir d'hétéroéléments comme l'azote et l'oxygène. En effet, on veut éviter l'oxydation du bore élémentaire particulièrement sensible lors de la synthèse colloïdale ou la formation de nitrure de bore. Les molécules comme les amines boranes, tétraalkylammonium et la plupart des composés organiques ne conviennent donc pas.
- ❖ Il doit être suffisamment peu volatil pour ne pas s'évaporer au cours de la synthèse. En effet, un des avantages de la synthèse en sels fondus est de pouvoir travailler à pression atmosphérique. Conserver cette facilité expérimentale nous semble primordiale. Les petites molécules carbonées comme l'adamantane présentant un point d'ébullition ou de décomposition inférieure à 400 °C ne conviennent pas non plus.

## I. Bibliographie

Avec ce cahier des charges, peu de molécules sont envisageables comme sources de carbone. Les trois sources de carbone retenues dans cette thèse sont des macromolécules. Trois polymères sans oxygène ni azote ont été utilisés : le polyéthylène, le polybutadiène et le polystyrène. Ces trois polymères ont été utilisés car ils peuvent conduire à des interactions différentes avec le borohydrure de sodium. Le polyéthylène est une chaîne alkyle ne présentant pas de groupement particulier et est donc un système « neutre ». Le polybutadiène possède des doubles liaisons carbone-carbone : ce système  $\pi$  non conjugué pourrait favoriser la création de liaison bore-carbone en stabilisant des intermédiaires comme ceux présents dans les réactions d'hydroboration des alcènes. Enfin le polystyrène possède des groupements phényl aromatiques, c'est-à-dire un système  $\pi$  conjugué cette fois, qui pourrait avoir une réactivité différente vis-à-vis de  $\text{NaBH}_4$ .



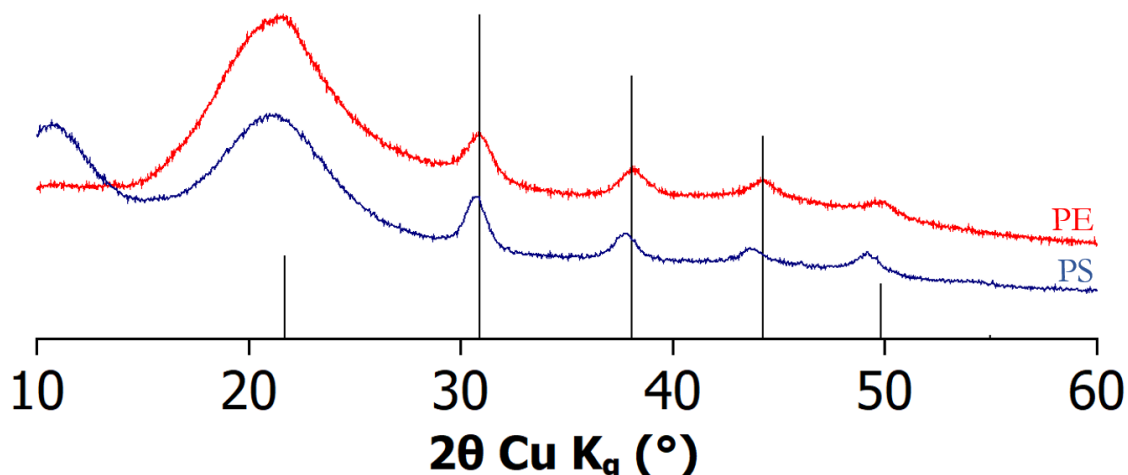
**Figure III.5. Polymères choisis pour la synthèse de borocarbures alcalins.**

Dans ce chapitre, on se propose donc de synthétiser les borocarbures alcalins  $\text{NaB}_5\text{C}$  et  $\text{KB}_5\text{C}$  pour la première fois à l'échelle nanométrique. Une synthèse en sels fondus a été développée utilisant le polyéthylène et le polystyrène comme précurseur de carbone. La caractérisation de nanoparticules permet d'étudier l'influence des conditions de synthèse sur le matériau final. Enfin, la mise en forme de ces nanoparticules sera étudiée ainsi que leur transformation à haute température. En effet, grâce à la stœchiométrie fixée par la formule  $\text{NaB}_5\text{C}$ , notamment le ratio B:C, les nanoparticules de borocarbures de sodium s'avèrent des précurseurs très intéressants de carbures de bore. L'élimination du sodium conduirait à des carbures de bore de composition connue avec exactitude rendant leur étude structurale très intéressante. De plus, l'obtention de ces composés sous forme d'une solution colloïdale rend leur mise en forme possible par différentes méthodes comme notamment le dip-coating ouvrant ainsi des perspectives innovantes.

## II. Synthèse en sels fondus et caractérisation de nanoparticules d'un borocarbure alcalin : NaB<sub>5</sub>C

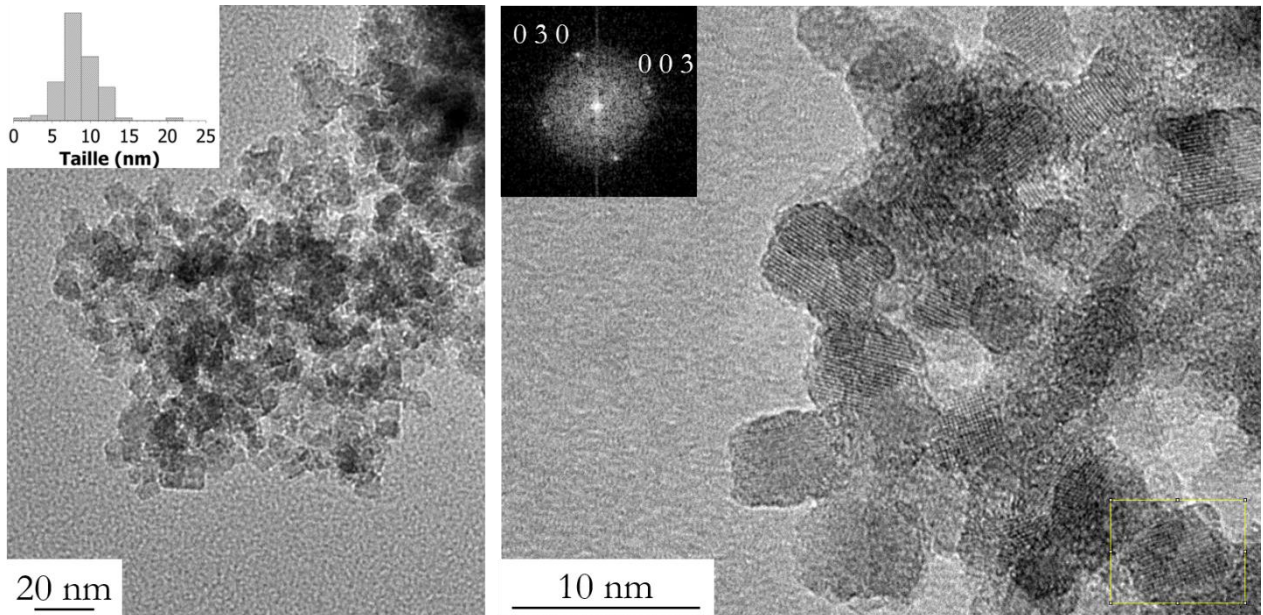
La synthèse de NaB<sub>5</sub>C est réalisée dans NaI ( $T_{\text{fus}} = 660 \text{ °C}$ ) au sein d'un creuset en molybdène. Les sels de lithium sont prohibés afin d'éviter la formation de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  (cf. le chapitre III). NaBH<sub>4</sub> et le polymère (polyéthylène ou polystyrène) sont broyés en présence du sel d'iodure de sodium puis chauffés à 900 °C pendant deux heures. Le ratio B:C est fixé à 1:1 dans toute cette étude. Après refroidissement du milieu réactionnel, le sel est éliminé par un lavage au méthanol et une poudre noire est récupérée par centrifugation, séchée sous vide et isolée sous argon. Un protocole détaillé de la synthèse est donné en annexe II.

Le diagramme de DRX est présenté à la Figure III.6. La diffraction est réalisée sous atmosphère inerte et le dôme du porte-échantillon diffuse les rayons X avec un pic large vers 20 degrés. La diffraction montre une phase NaB<sub>5</sub>C obtenue sans impureté cristalline avec des pics larges caractéristiques de particules nanométriques. Une analyse à l'aide de la formule de Debye-Scherrer donne une taille moyenne des cristallites de 12 nm et 11 nm pour les synthèses avec le polystyrène et le polyéthylène respectivement.



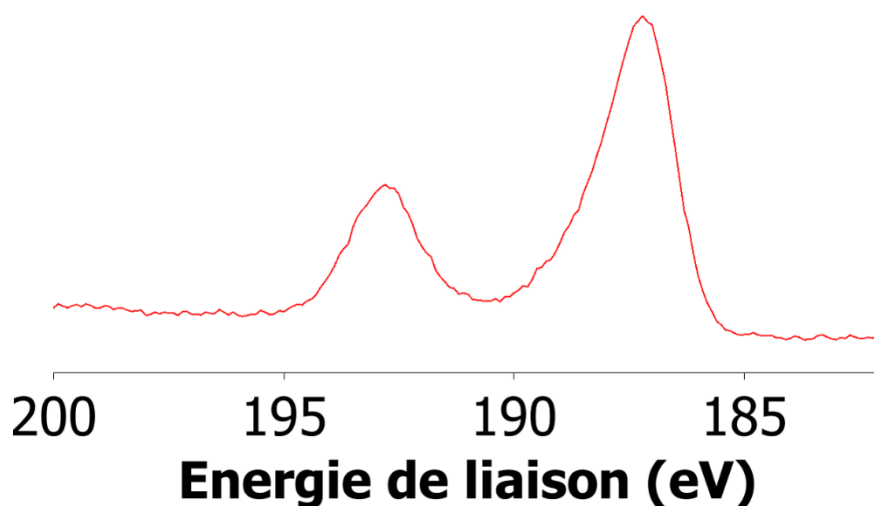
**Figure III.6. Diagramme de diffraction des rayons X des poudres obtenues à partir de polyéthylène (rouge) et le polystyrène (bleu). La référence NaB<sub>5</sub>C (ICSD408930) est en trait noir.**

L'observation en TEM (Figure III.7) confirme l'analyse de Debye-Scherrer : les nanoparticules sont cubiques avec une dimension caractéristique d'environ 8 nm (distribution mesurée sur 100 particules en Figure III.7 insert). On a donc des particules monocristallines. La HRTEM analysée par transformée de Fourier (Figure III.7) montre la présence de plans indexés comme des plans (003), ce qui confirme la structure cristallographique observée en DRX. Ces franges sont continues sur l'ensemble d'une particule confirmant le caractère monocristallin. Les nanoparticules présentent ainsi d'après le HRTEM des facettes {100}.



**Figure III.7.** Images TEM de nanoparticules de  $\text{NaB}_5\text{C}$  synthétisées à partir de polystyrène comme précurseur de carbone. La taille caractéristique des nanoparticules est d'environ 8 nm (moyenne réalisée sur 100 particules). Les distances caractéristiques des plans (030) et (003) sont indexées sur la transformée de Fourier de la particule entourée en jaune.

La surface de ces particules est rugueuse : la présence de défauts ou d'une couche amorphe (comme déjà observée lors de la synthèse de borures métalliques en sels fondus<sup>21</sup>) pourrait être une explication à ces irrégularités. Le spectre XPS de la poudre (préalablement exposée à l'air) est en accord avec cette observation puisqu'il montre deux contributions majeures (Figure III.8) : une première centrée à 187,2 eV caractéristique du bore au degré d'oxydation zéro et une deuxième contribution centrée à 192,7 eV caractéristique du bore oxydé. On a donc présence de bore au degré d'oxydation zéro dans la particule et d'une couche de surface présentant des atomes de bore liés à l'oxygène. La surface spécifique mesurée par BET est d'environ  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Figure III.8.** Spectre XPS des nanoparticules de  $\text{NaB}_5\text{C}$  dans la région B1s.

La composition de ces particules est un problème épineux : il est difficile de doser avec précision le bore et le carbone au sein d'un même matériau. Comme dans le chapitre I, plusieurs

## II. Synthèse en sels fondus et caractérisations de nanoparticules d'un borocarbure alcalin : NaB<sub>5</sub>C

techniques expérimentales d'analyse élémentaire s'offrent à nous. On va retenir ici trois méthodes pour le dosage des éléments au sein de notre échantillon.

- Les analyses EDX réalisées en routine au laboratoire sur un microscope électronique à balayage ne permettent pas de doser le carbone puisqu'il faut graphitiser les échantillons peu conducteurs afin d'éviter l'accumulation d'électrons sur la surface de l'échantillon au cours de la mesure. En revanche, le rapport bore/sodium est mesurable. Malgré le faible rendement d'émission de rayons X du bore, l'intensité de la raie B K<sub>α</sub> est suffisante pour réaliser la mesure car le bore est en grande quantité dans le composé. Sur un système modèle comme un borure métallique HfB<sub>2</sub>, le résultat diffère d'environ 5% avec les résultats d'analyses ICP-OES .
- L'XPS donne un ratio B/Na et B/C simultané. La précision sur le pourcentage de carbone en XPS n'est pas connue car le carbone est un élément de contamination et il est difficile de contrôler la reproductibilité et la quantité de carbone extérieur à l'échantillon au cours de la mesure.
- L'EELS réalisé dans un TEM haute résolution présente le même problème de contamination au carbone que l'XPS. Les spectres EELS ont été réalisés sur des grilles de cuivre à trous pour éviter au maximum la désorption de polluants organiques adsorbés sur la grille au cours de la mesure. En revanche, sur le microscope utilisé à la plateforme de l'Institut des Matériaux de Paris Centre, l'EELS ne permet pas de mesurer simultanément le bore et le sodium en raison d'une trop grande différence d'énergie des longueurs d'onde de fluorescence de ces deux éléments. Ainsi la mesure est essentiellement qualitative.

**Tableau III.3. Composition atomique de NaB<sub>5</sub>C synthétisé avec du polystyrène comme précurseur carboné.**

	EDX	XPS	EELS	Rapport théorique
B/(Na+B)	87	89	-	83
B/(C+B)	-	77	75	83

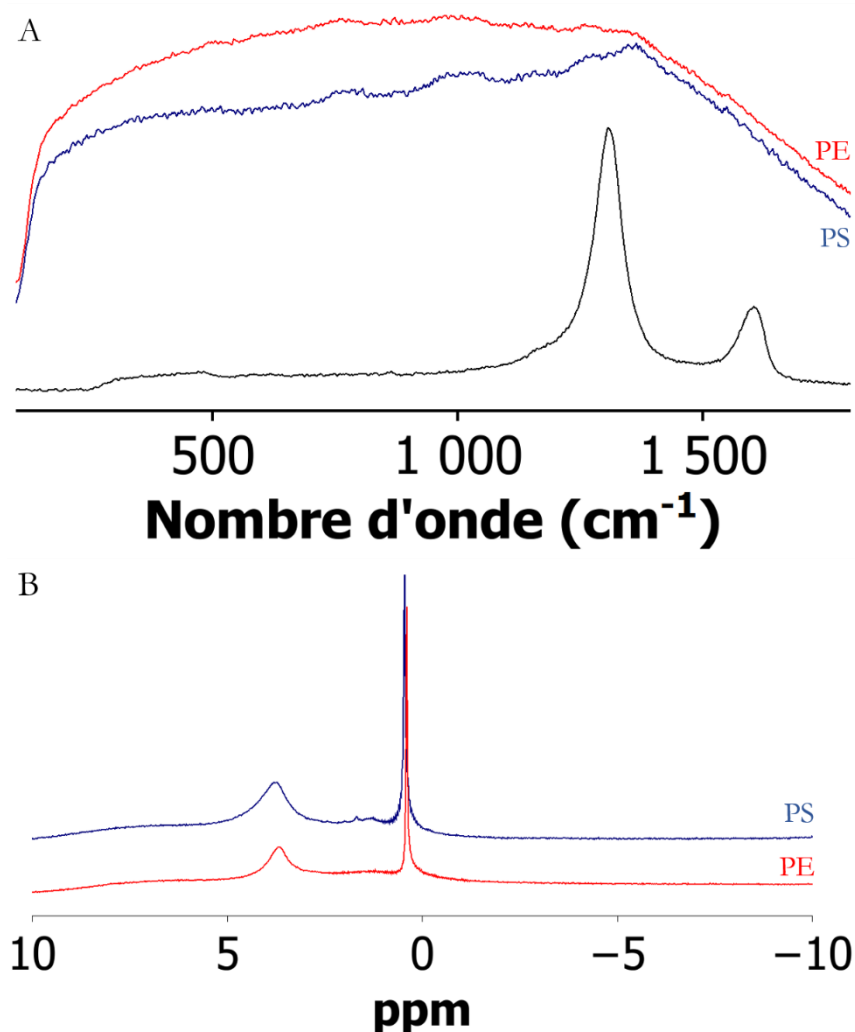
Les résultats des différentes méthodes d'analyse sont résumés au Tableau III.3. Tout d'abord, il existe un léger excédent de carbone par rapport au bore en XPS et en EELS. Cet excès peut s'expliquer de trois manières : il peut y avoir présence de carbone autour des nanoparticules de NaB<sub>5</sub>C en raison de l'excès de carbone initialement utilisé, il reste du solvant de lavage (méthanol) ou le carbone mesuré provient de la contamination. Aucun feuillet de carbone amorphe entourant les particules n'est observé sur les clichés de HRTEM. La spectroscopie Raman confirme l'absence de plans graphitiques (Figure III.9.A). Le carbone en excès ne serait donc pas sous forme de feuillets mais sous forme totalement désordonnée malgré un chauffage à 900 °C pendant deux heures. On peut aussi supposer que la grande surface spécifique mesurée par BET permet l'adsorption de beaucoup de molécules de méthanol. Ceci est confirmé par le spectre RMN du proton montrant la présence d'un pic fin caractéristique du groupement CH<sub>3</sub> du méthanol et un pic large correspondant au proton alcoolique (Figure III.9.B). On a donc sûrement du solvant de lavage encore présent autour des nanoparticules. On peut aussi supposer qu'une partie du carbone est due à la présence de carbone de contamination.

Quoiqu'il en soit, le taux de carbone présent dans le matériau en fin de synthèse est très inférieur à celui introduit en début de synthèse. Le rendement céramique du polyéthylène est donc

## II. Synthèse en sels fondus et caractérisations de nanoparticules d'un borocarbure alcalin : $\text{NaB}_5\text{C}$

bien inférieur à 100 % et de 20% au maximum. En effet, on obtient un ratio final B:C de cinq alors qu'au sein des précurseurs ce ratio était de un. La perte en carbone peut s'expliquer par la formation de petites molécules volatiles au cours du chauffage, qui s'évaporent et se retrouvent piégées dans la décaline du bulleur. Les plus grosses molécules non volatiles peuvent être éliminées lors du lavage au méthanol qui prend généralement une couleur légèrement marron.

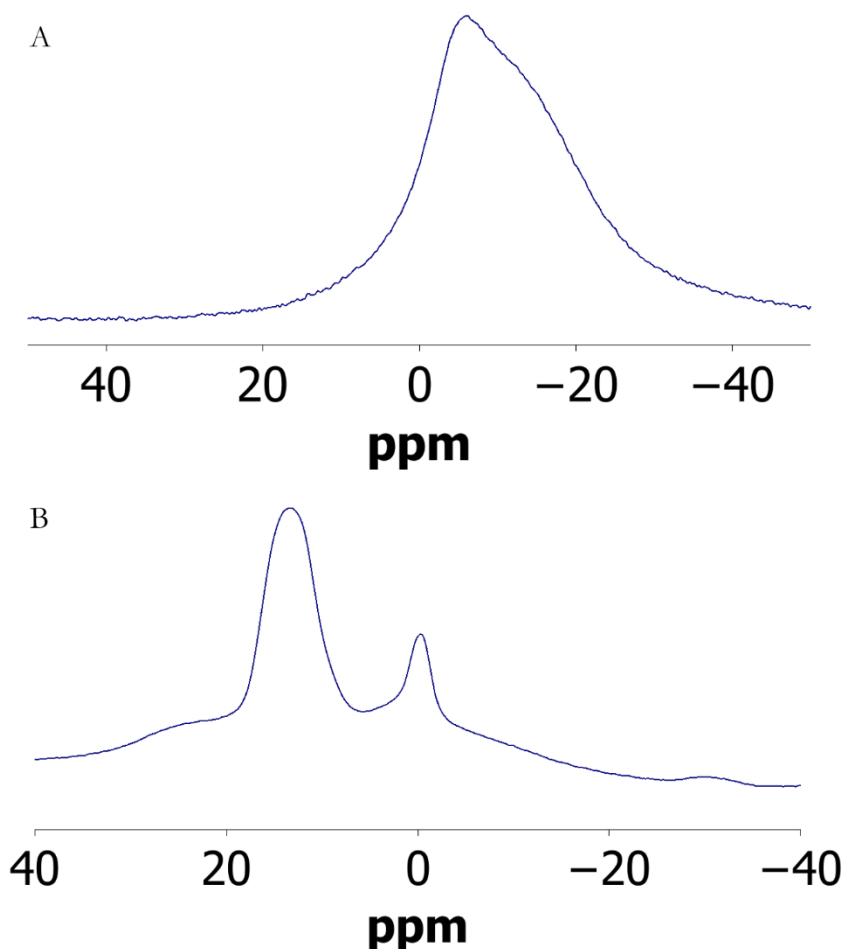
L'analyse de la composition montre aussi un excès léger de bore par rapport au sodium en EDX et en XPS. Ce bore pourrait être présent sous forme de bore amorphe oxydé et constituer la couche irrégulière à la surface des nanoparticules observées en HRTEM, d'épaisseur d'environ quelques nanomètres.



**Figure III.9. (A) : Spectres Raman de  $\text{NaB}_5\text{C}$  obtenu par décomposition du polystyrène (en bleu) ou du polyéthylène (en rouge) et de  $\text{NaBH}_4$  dans  $\text{NaI}$ , lavé au méthanol et séché à 150 °C sous vide pendant 24 heures. Le spectre en noir correspond au carbone vitreux. (B) : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{NaB}_5\text{C}$  obtenu par décomposition du polystyrène (en bleu) ou du polyéthylène (en rouge) et de  $\text{NaBH}_4$  dans  $\text{NaI}$ .**

L'étude structurale de  $\text{NaB}_5\text{C}$  peut être approfondie en mesurant les spectres RMN  $^{23}\text{Na}$  et  $^{11}\text{B}$  à l'état solide. Ces spectres sont présentés à la Figure III.10. Au moins deux contributions peuvent être discernées dans ces spectres. Sur le spectre RMN  $^{11}\text{B}$  mesuré à l'état solide, deux enveloppes sont mesurées à -0,3 et 13,4 ppm.





**Figure III.10. (A) : Spectre RMN <sup>23</sup>Na à l'état solide de NaB<sub>5</sub>C. (B) : Spectre RMN <sup>11</sup>B à l'état solide de NaB<sub>5</sub>C.**

Afin d'aller plus loin dans l'interprétation des spectres, trois mailles différentes ont été construites à partir de la fiche ICSD 408930 pour modéliser le spectre <sup>11</sup>B et <sup>23</sup>Na de NaB<sub>5</sub>C. La modélisation peut en effet apporter une réponse précise sur la place du carbone au sein de ce solide. Les octaèdres B<sub>5</sub>C sont-ils organisés précisément les uns par rapport aux autres ou sont-ils distribués de manière aléatoire ? On peut aussi imaginer la présence d'octaèdres B<sub>6</sub> et B<sub>4</sub>C<sub>2</sub> dans ce composé. Les spectres RMN ont été calculés par Christel Gervais (LCMCP) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et d'approche « gauge-included projector augmented-wave » (GIPAW). Les trois mailles choisies sont les suivantes :

- Une première cellule (Figure III.11.A.) comportant juste une maille élémentaire de NaB<sub>5</sub>C a été calculée. Cette cellule suppose un arrangement périodique de l'atome de carbone au sein de l'octaèdre B<sub>5</sub>C en raison des conditions périodiques aux limites imposées lors du calcul de DFT.
- Une seconde cellule (Figure III.11.B) comportant 8 mailles élémentaires a été calculée. La composition du composé modélisé est formellement NaB<sub>5</sub>C mais cette fois, il n'est pas uniquement composé d'octaèdres B<sub>5</sub>C. En effet, une des maille élémentaires composant la cellule est composée d'un octaèdre B<sub>6</sub> et une seconde d'un octaèdre B<sub>4</sub>C<sub>2</sub>. Ce calcul permet de vérifier la validité de la règle de Wade sur le composé NaB<sub>5</sub>C qui prédit un unique carbone par octaèdre.

## II. Synthèse en sels fondus et caractérisations de nanoparticules d'un borocarbure alcalin : $\text{NaB}_5\text{C}$

- Une troisième cellule (Figure III.11.C) comportant 8 mailles élémentaires composées d'octaèdres  $\text{B}_5\text{C}$  désordonnés les uns par rapport aux autres a été calculée.

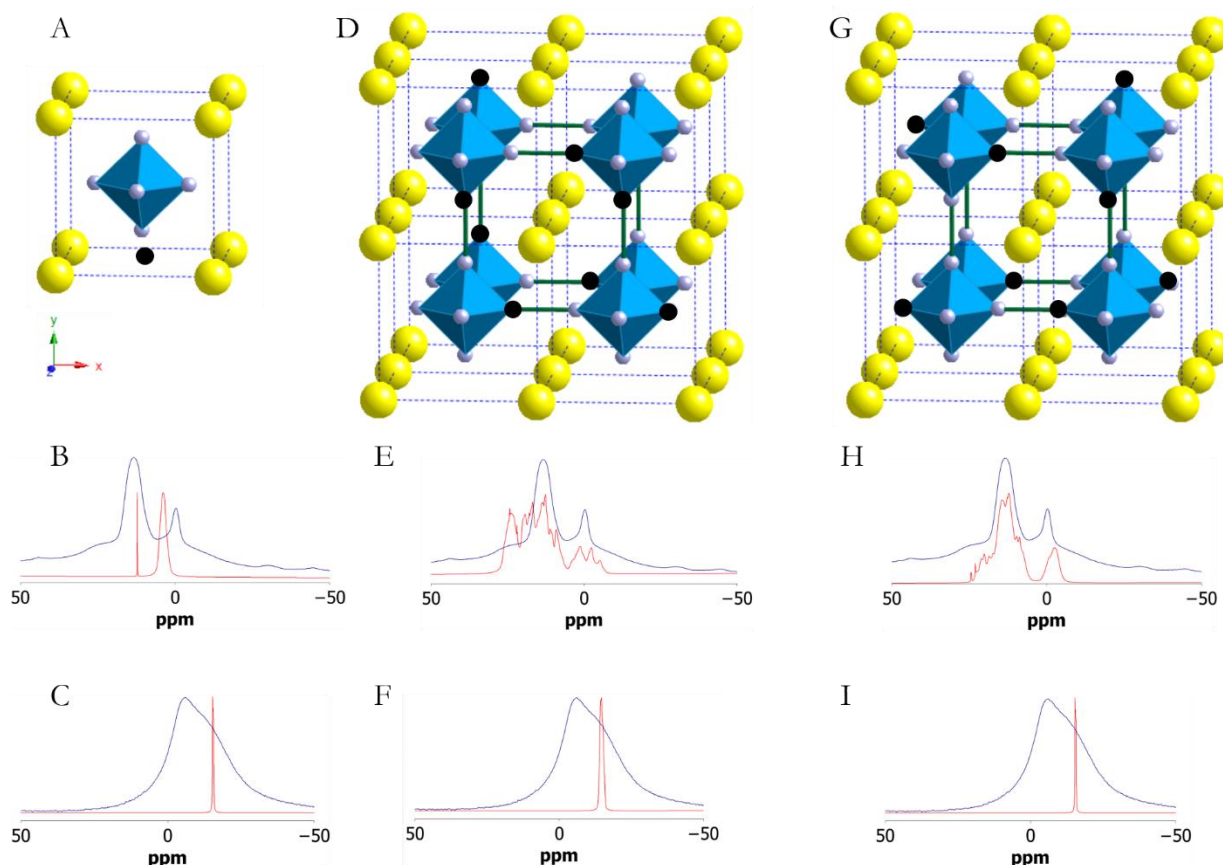
Les résultats des calculs de spectres RMN sont présentés à la Figure III.11.

La modélisation du spectre RMN du  $^{23}\text{Na}$  (Figure III.11.G, H et I) montre dans les trois cas un spectre possédant un signal beaucoup moins large que l'expérience. Cette différence de largeur s'explique par l'environnement très symétrique du sodium rendant la constante de couplage quadripolaire très faible. La largeur expérimentale est *a priori* due à des couplages dipolaires avec le bore  $^{11}\text{B}$ .

La modélisation du spectre RMN du  $^{11}\text{B}$  est plus riche en enseignements. Le désaccord entre le spectre modélisé de la seconde cellule et le spectre expérimental met en évidence le fait que les octaèdres au sein de  $\text{NaB}_5\text{C}$  ont bien pour formule  $\text{B}_5\text{C}$  et qu'il n'existe pas *a priori* d'octaèdre  $\text{B}_6$  et  $\text{B}_4\text{C}_2$  au sein de ce composé. La comparaison entre le premier et le troisième spectre modélisé montre que les octaèdres  $\text{B}_5\text{C}$  ne sont pas parfaitement ordonnés au sein de  $\text{NaB}_5\text{C}$  mais aléatoirement orientés entre eux.

Le composé  $\text{NaB}_5\text{C}$  synthétisé présente donc des octaèdres de formule exacte  $\text{B}_5\text{C}$  conformément aux règles de Wade et aléatoirement orientés les uns par rapport aux autres entre deux mailles unitaires voisines.  $\text{NaB}_5\text{C}$  possède donc une distribution remarquablement homogène des atomes de bore et de carbone dans l'ensemble du matériau.

## II. Synthèse en sels fondus et caractérisations de nanoparticules d'un borocarbure alcalin : NaB<sub>5</sub>C



**Figure III.11. (A), (B) et (C) : Cellule de calcul constituée d'une maille élémentaire de NaB<sub>5</sub>C et les spectres RMN expérimentaux (en bleu) et modélisés (en rouge) <sup>11</sup>B et <sup>23</sup>Na. (D), (E) et (F) : Cellule de calcul constituée de huit mailles élémentaires et présentant un octaèdre B<sub>6</sub> et un octaèdre B<sub>4</sub>C<sub>2</sub> et les spectres RMN expérimentaux (en bleu) et modélisés (en rouge) <sup>11</sup>B et <sup>23</sup>Na. (G), (H) et (I) : Cellule de calcul constituée de huit mailles élémentaires présentant des octaèdres B<sub>5</sub>C aléatoirement orientés et les spectres RMN expérimentaux (en bleu) et modélisés (en rouge) <sup>11</sup>B et <sup>23</sup>Na. Les atomes de bore, de carbone et de sodium sont respectivement en gris, noir et jaune.**

En raison de la faible taille des particules et de l'activité électrocatalytique de certains borures métalliques dans la littérature<sup>22</sup>, nous avons testé les propriétés électrocatalytiques des particules de NaB<sub>5</sub>C en réduction de protons. Le détail de ces mesures est fourni dans l'Annexe II. Malheureusement, les performances de ce matériau se sont avérées faibles.

Dans cette partie, on a réussi à synthétiser pour la première fois un borocarbure de sodium à l'échelle nanométrique : NaB<sub>5</sub>C. L'approche en sels fondus a permis de diminuer les temps de réaction et la température de réaction par rapport aux approches décrites dans la littérature<sup>9,14,15,19</sup> et ainsi d'isoler des nanoparticules. Les nanoparticules de NaB<sub>5</sub>C sont monodisperses, ont une taille moyenne de 8 nm et présentent une très fine couche amorphe de quelques nanomètres en surface, probablement du bore amorphe légèrement oxydé. La structure cristallographique de cette phase est composée d'octaèdres de formule exacte B<sub>5</sub>C sans orientation préférentielle les uns par rapport aux autres.

Dans la partie suivante, l'influence des conditions de synthèse est étudiée et notamment l'influence des cations alcalins présents lors de la synthèse.

### III. Influence des conditions de synthèse

#### III.1. Obtention du borocarbure de potassium $\text{KB}_5\text{C}$

Afin de vérifier s'il est possible d'obtenir le borocarbure de potassium  $\text{KB}_5\text{C}$  déjà référencé dans la littérature<sup>14</sup>, la synthèse précédente a été légèrement modifiée. On décompose cette fois  $\text{KBH}_4$  dans  $\text{KI}$  ( $T_{\text{fus}} = 686^\circ\text{C}$ ) dans un creuset en molybdène.  $\text{KBH}_4$  est broyé en présence de polyéthylène et de l'iodure de potassium puis chauffé à  $900^\circ\text{C}$  pendant deux heures. Le ratio B:C est fixé à 1:1. Après refroidissement du milieu réactionnel, le sel est éliminé au méthanol et on obtient une poudre noire isolée par centrifugation et séchée sous vide. Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre sous atmosphère inerte montre l'obtention de  $\text{KB}_5\text{C}$  sans aucune impureté cristalline (Figure III.12).

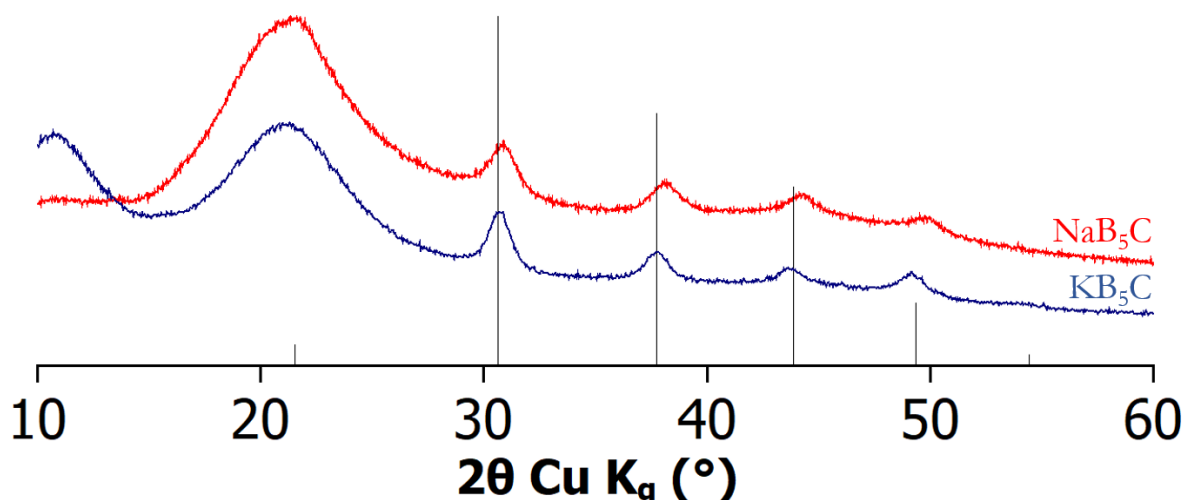


Figure III.12. Diagramme de diffraction des rayons X des poudres de  $\text{KB}_5\text{C}$  (en bleu) et de  $\text{NaB}_5\text{C}$  (en rouge). La référence  $\text{KB}_5\text{C}$  (ICSD410527) est en noire.

D'après la formule de Debye-Scherrer, les particules ont une taille moyenne de 14 nm proche de celle de  $\text{NaB}_5\text{C}$ . Cette synthèse fournit la première occurrence à l'échelle nanométrique du borocarbure alcalin de potassium  $\text{KB}_5\text{C}$ . Ici, on peut se rendre compte de l'adaptabilité de la synthèse en sels fondus. Il est en effet très simple de modifier un paramètre de synthèse pour cristalliser un composé isostructural légèrement différent en termes de composition.

#### III.2. Introduction d'ions lithium dans le système

Nous avons ajouté du lithium dans le système pour essayer de cristalliser un borocarbure de lithium. On décompose  $\text{LiBH}_4$  dans  $\text{LiI}$  ( $T_{\text{fus}} = 469^\circ\text{C}$ ) en présence de polyéthylène à  $900^\circ\text{C}$  pendant deux heures dans un creuset en molybdène. Le diagramme de diffraction des rayons X (Figure III.13) montre l'obtention du borure de lithium  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  déjà obtenu au chapitre II. Une impureté cristalline est détectée vers  $38,4$  et  $46,8$  degrés ( $\text{Cu K}_\alpha$ ). Elle n'a pas pu être identifiée à l'aide des bases de données (notamment, ce n'est pas le solvant  $\text{LiI}$  ni un borure ou borocarbure de lithium). Il semblerait que le système tende à cristalliser dans une phase de borure de lithium plutôt que de borocarbure de lithium malgré la présence de polymère comme source de carbone. On note d'ailleurs, en accord avec le chapitre III dédié à  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ , que l'incorporation du carbone par l'intermédiaire d'un polymère n'empêche pas la cristallisation de ce borure de lithium.

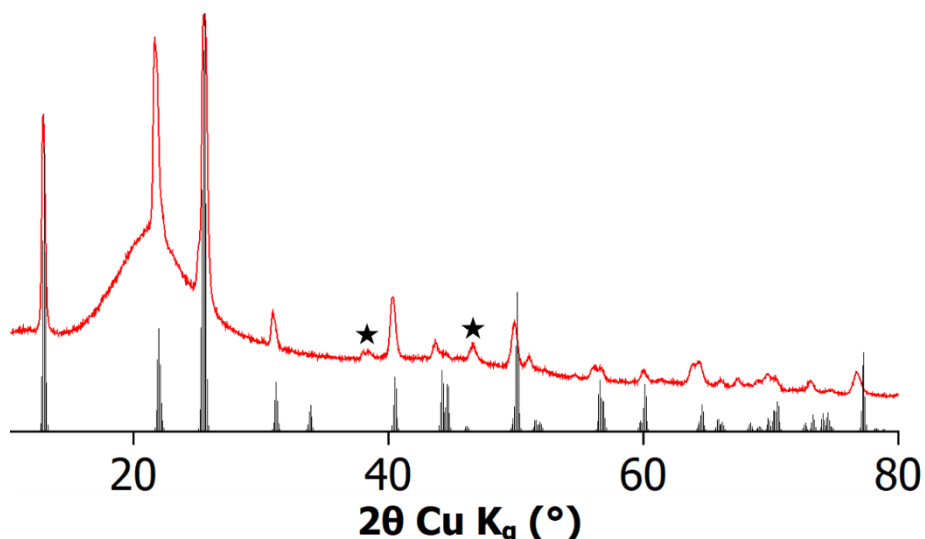


Figure III.13. Diagramme de DRX à l'abri de l'air de la poudre obtenue après décomposition de  $\text{LiBH}_4$  dans  $\text{LiI}$  en présence de polyéthylène (en rouge). Diagramme de référence  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  (noir, ICSD415266). Les pics indexés par des étoiles n'ont pas pu être indexés avec  $\text{LiI}$ , un borure de lithium ou un borocarbure alcalin.

Il est intéressant d'observer la compétition entre la cristallisation des phases de borocarbures d'alcalin et de borure de lithium en mélangeant les précurseurs alcalins. La Figure III.14 montre le diagramme de diffraction des rayons X d'un composé obtenu par décomposition de  $\text{LiBH}_4$  dans  $\text{LiI}/\text{KI}$  en présence de polyéthylène. Un mélange de  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  et de  $\text{KB}_5\text{C}$  est obtenu avec comme impureté minoritaire l'iodure de potassium. Une impureté cristalline présente à 30,0 et 46,2 degrés ( $\text{Cu K}_\alpha$ ) est indexée par une étoile sur le diagramme. Elle n'a pas pu être attribuée à un borocarbure de lithium ou à un iodure alcalin.

Le lithium induit donc la cristallisation d'une phase de borure alcalin tandis que le potassium (0,3 % en EDX) induit la cristallisation d'une phase minoritaire de borocarbure alcalin.

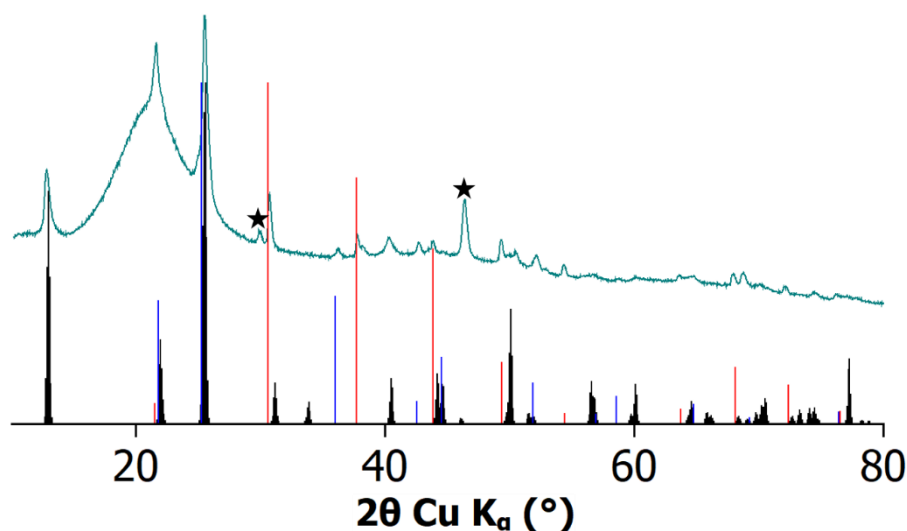


Figure III.14. Diagramme de DRX de la poudre à l'abri de l'air obtenue après décomposition de  $\text{LiBH}_4$  dans  $\text{LiI}/\text{KI}$  en présence de polyéthylène. Les références  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  (ICSD415266),  $\text{KI}$  (ICSD 22158) et  $\text{KB}_5\text{C}$  (ICSD408930) sont respectivement en noir, bleu et rouge. Les pics non indexés sont marqués par une étoile.

### III. Influence des conditions de synthèse

Il semblerait qu'au cours de cette synthèse en sels fondus, les sels alcalins aient des comportements bien différents lors de la cristallisation. Le lithium, plus petit des cations alcalins, s'incorpore dans la structure étudiée au chapitre II :  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  exempte de carbone. Aucun borocarbure de lithium n'a pu être obtenu malgré l'incorporation de carbone durant la synthèse. En revanche, le potassium et le sodium, trop gros pour cristalliser dans une telle structure, provoquent la cristallisation d'une phase de borocarbure alcalin.  $\text{NaB}_5\text{C}$  et  $\text{KB}_5\text{C}$  sont isostructuraux et présentent une structure électronique à couche fermée d'après les règles de Wade, ce qui assure leur stabilité.

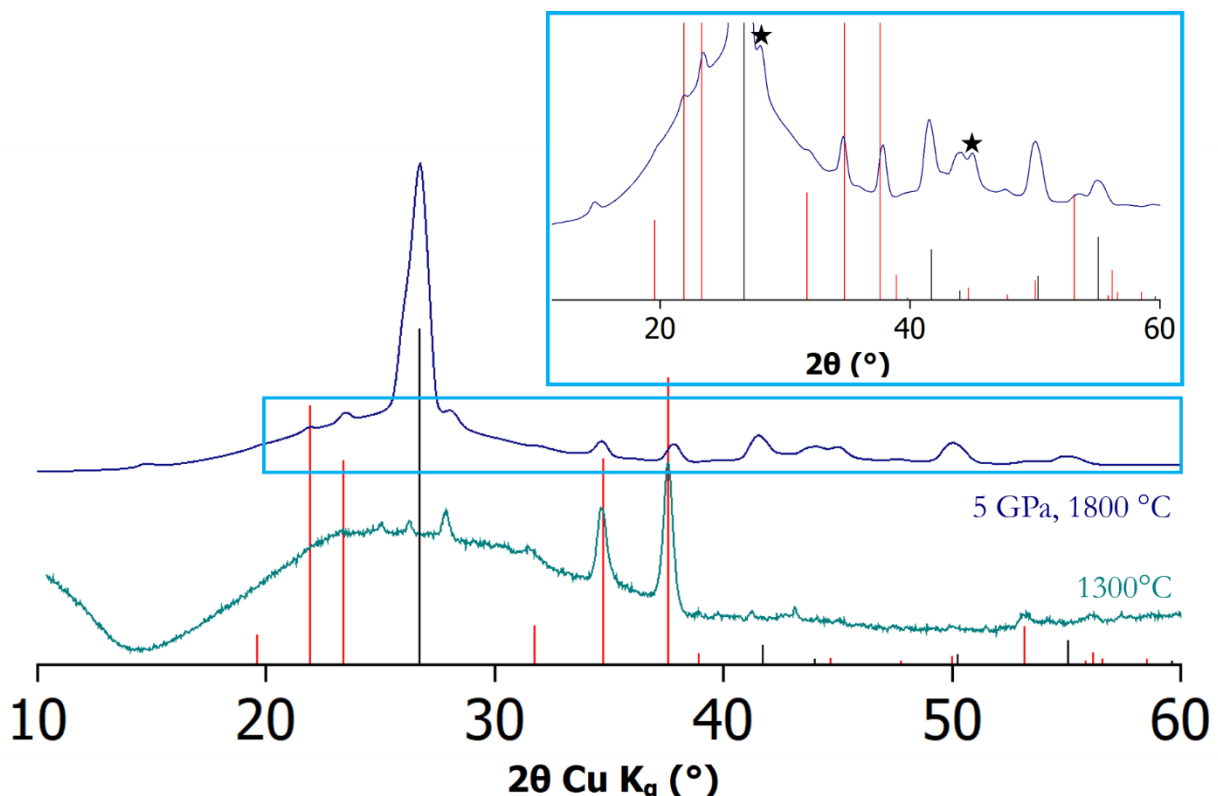
Dans la partie suivante, on utilise  $\text{NaB}_5\text{C}$  comme précurseur de synthèse pour mettre en forme des matériaux riche en bore. En effet, le ratio B:C fixé par la stœchiométrie dans  $\text{NaB}_5\text{C}$  permettrait, après élimination du sodium, d'obtenir des carbures de bore de composition parfaitement définie. L'étude de telles structures serait extrêmement intéressante. Dans la partie suivante, nous nous sommes donc intéressés à l'élimination du sodium à haute température pour obtenir des carbures de bore.

## IV. Utilisation de NaB<sub>5</sub>C comme précurseur

Dans cette partie, on utilise NaB<sub>5</sub>C comme précurseur. En effet, la synthèse en sels fondus fournit des nanoparticules monodisperses de borocarbures alcalins, on va s'intéresser à leur transformation sous haute température et à leur mise en forme. L'élimination du sodium à haute température ( $T_{eb} = 883 \text{ °C}$ ) permettrait l'obtention de carbure de bore de composition connue de manière exacte. De plus, NaB<sub>5</sub>C étant obtenu sous forme de suspension colloïdale de nanoparticules, de nombreuses techniques de mises en forme de matériau s'offrent à nous, notamment le dip-coating, technique permettant de recouvrir des surfaces à partir de suspensions colloïdales.

### IV.1. Recuit de NaB<sub>5</sub>C à hautes températures

Dans cette partie, on s'intéresse à la transformation de NaB<sub>5</sub>C à haute température. Au laboratoire, des expériences de recuit sous atmosphère inerte (Ar) à pression atmosphérique sont réalisées jusqu'à une température de 1300 °C. Ces recuits sont menés dans un creuset en alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pendant 12h. Une expérience de cristallisation à 1800 °C a été réalisée cette fois-ci sous pression à 5 GPa dans une presse Paris-Edimbourg. Les diffractogrammes de ces deux expériences sont présentés à la Figure III.15.



**Figure III.15. Diagramme de DRX des différents recuits de NaB<sub>5</sub>C. En vert, le recuit à 1300 °C et en bleu le recuit à 1800 °C à 5 GPa. L'encart bleu ciel montre un zoom du recuit réalisé sous haute pression. Les diagrammes de B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> (en rouge, ICSD248541) et de BN (en noir, ICSD240996) sont donnés comme référence.**

Le recuit à 1300 °C de NaB<sub>5</sub>C montre la cristallisation d'une phase isostructurale de B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>. Cette structure existe pour des compositions allant d'environ 8 à 20% atomique de carbone ce qui inclue le ratio B<sub>5</sub>C (voir l'introduction du chapitre IV). La présence de l'impureté AlB<sub>5</sub>O<sub>9</sub> est due

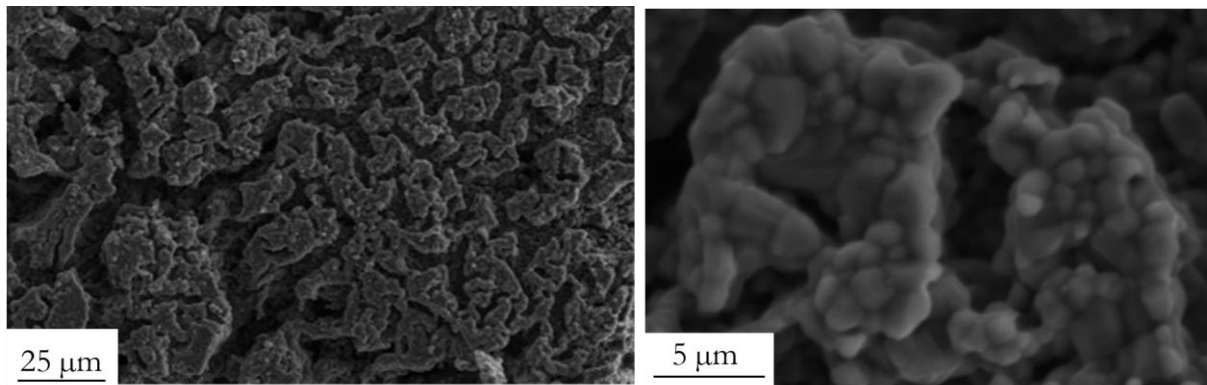
#### IV. Utilisation de $\text{NaB}_5\text{C}$ comme précurseur

une contamination par le creuset d'alumine. En revanche, on voit clairement qu'il reste une phase amorphe grâce à la présence d'un très large pic de diffusion autour de  $25^\circ$  (Cu  $K_\alpha$ ).

Sous haute pression et haute température, un carbure de bore est à nouveau obtenu. Le nitrure de bore présent sur le diagramme de DRX provient de l'assemblage haute pression. Il aurait été intéressant de comparer la cristallisation entre un recuit mené  $1800^\circ\text{C}$  dans un creuset en nitrure de bore à pression ambiante et un autre effectué à 5 GPa. Des expériences ont été menées à l'institut de recherche sur les céramiques (IRCER) dans ce sens mais la cristallisation surprenante d'un hexaborure de calcium  $\text{CaB}_6$  a été observée par DRX, en plus d'une structure de type  $\text{B}_{13}\text{C}_2$ . La présence de calcium est confirmée par EDX (Tableau III.4). Ce calcium n'était initialement pas présent dans le précurseur. La présence ponctuelle de fer et de chrome en faible quantité (de 1 à 2%) laisse penser à la contamination de l'échantillon par le creuset. Une possibilité est la contamination par le creuset en lui-même. Il est en effet courant de fritter le nitrure de bore en présence de dérivés à base de calcium. Les particules de  $\text{NaB}_5\text{C}$  présentant une grande surface spécifique, on peut imaginer une réaction à haute température entre  $\text{NaB}_5\text{C}$  et les traces de calcium présentes dans le nitrure de bore. L'absence de sodium s'explique par le fait que la température d'évaporation du sodium ( $883^\circ\text{C}$ ) est près de  $1000^\circ\text{C}$  plus faible que la température du recuit.

**Tableau III.4. Composition de l'échantillon recuit à  $1800^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte. Les pourcentages de calcium et de bore ont été calculés sans prendre en compte l'oxygène présent dans le matériau.**

Elément	Recuit (%)	$\text{CaB}_6$ (%)
B	85,5	85,7
Ca	14,5	14,3



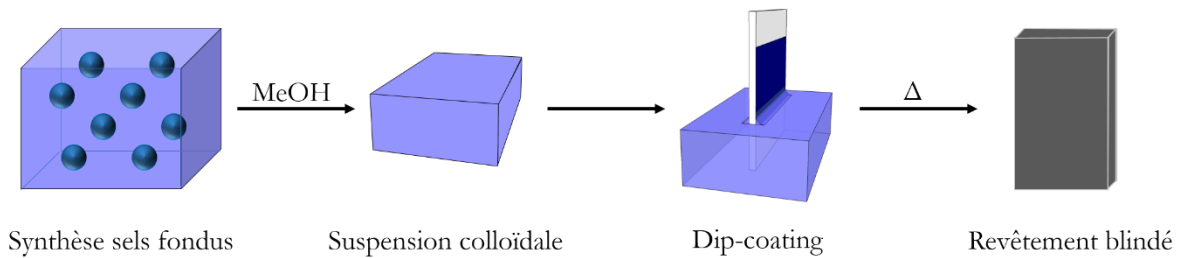
**Figure III.16. Images MEB de l'échantillon de  $\text{NaB}_5\text{C}$  recuit à  $1800^\circ\text{C}$  dans un creuset en nitrure de bore.**

L'obtention de carbure de bore après le recuit de  $\text{NaB}_5\text{C}$  à haute température, sous pression ou non, apparaît extrêmement intéressante. En effet, comme nous le verrons dans l'introduction du prochain chapitre, le carbure de bore est un matériau possédant des propriétés mécaniques très intéressantes. Son obtention sous forme de nanoparticules et avec une teneur contrôlée en carbone est généralement délicate et sa mise en forme compliquée. Ici, l'obtention d'un précurseur nanostructuré sous forme d'une suspension colloïdale ouvre la voie à une mise en forme innovante. De plus, la stœchiométrie entre le bore et le carbone est fixée par la formule du borocarbure alcalin. Le carbure de bore obtenue a donc *a priori* une stœchiométrie fixe ce qui rend son étude structurale (position des défauts, natures des icosaèdres et des chaînes intericosaédriques) extrêmement intéressante.



## IV.2. Mise en forme d'une suspension colloïdale de $\text{NaB}_5\text{C}$

Dans la partie précédente, on a vu que  $\text{NaB}_5\text{C}$  est un précurseur permettant de synthétiser un carbure de bore lors de recuits. Ce précurseur est nanostructuré et a l'avantage d'être dispersé dans le méthanol après la synthèse en sels fondus. Toutes les possibilités de mise en forme de suspensions colloïdales en vue d'obtenir un matériau sont donc envisageables. Dans cette partie, on a tenté d'obtenir une preuve de concept de la mise en forme de carbure de bore par dip-coating. Il n'existe à notre connaissance aucun travail répertorié ne traitant de ce sujet.



**Figure III.17. Procédé de mise en forme de nanoparticules afin d'obtenir un revêtement nanostructuré de carbure de bore**

La stratégie de synthèse d'un film mince de carbure de bore est envisagée en trois temps :

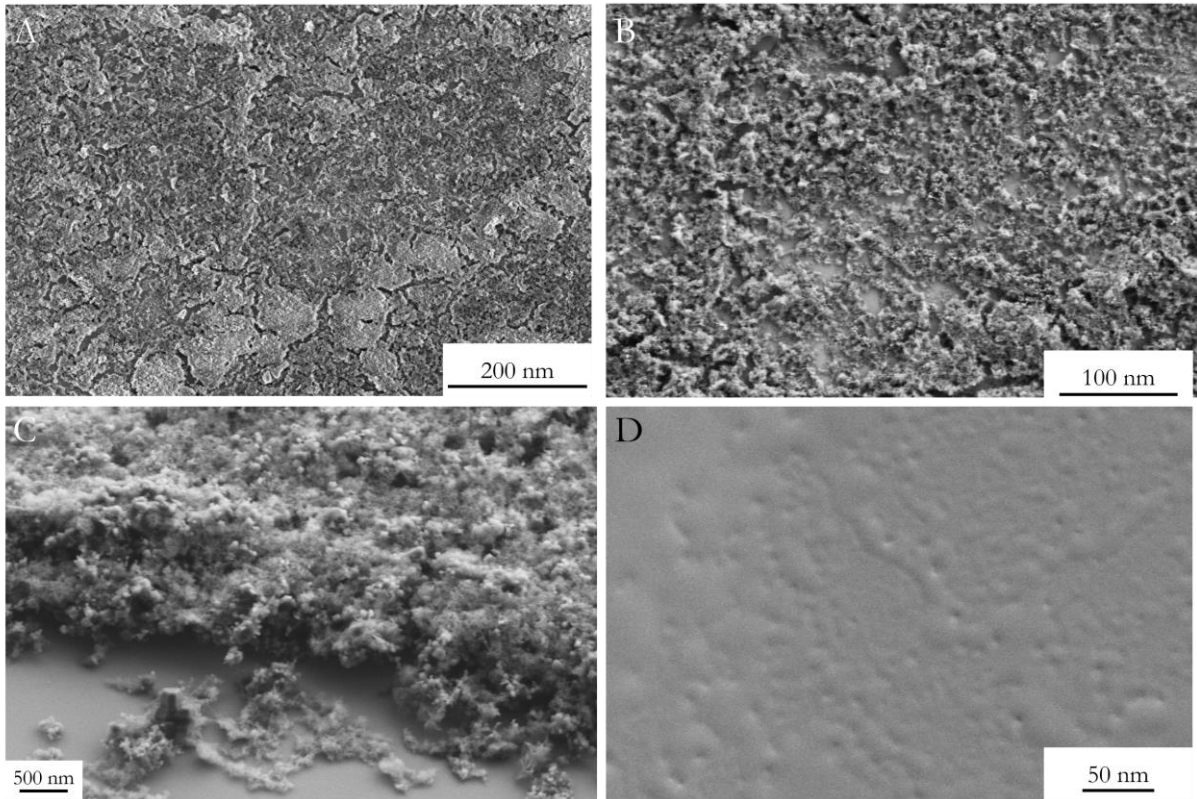
- Après synthèse de  $\text{NaB}_5\text{C}$  en sels fondus, une suspension colloïdale de nanoparticules de borocarbure de sodium dispersées dans le méthanol est obtenue. Le surnageant de cette solution contenant des nanoparticules est stable vis-à-vis de la sédimentation pendant plus de 24h.
- Dans un second temps, le surnageant obtenu est mis en forme par dip-coating. Différentes conditions ont été testées afin d'obtenir un film couvrant de manière homogène un substrat de silicium mais une optimisation profonde des conditions de dépôt n'a pas été réalisée par manque de temps. Cinq vitesses de dépôts ont été testées ( $10, 20, 100, 500$  et  $1000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) avec un à trois dépôts successifs sur le même substrat.
- Le film mince est alors recuit dans un four au laboratoire sous atmosphère inerte d'argon à  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 12h. La température de fusion du silicium étant de  $1414 \text{ }^\circ\text{C}$ , il est possible que la diffusion du silicium soit relativement limitée dans le film.

Les caractérisations à l'issue de cette expérience sont les suivantes. La diffraction des rayons X permet de vérifier la cristallinité du précurseur  $\text{NaB}_5\text{C}$  avant dépôt, la microscopie optique le dépôt par dip-coating avant et après recuit. L'échantillon le plus prometteur en microscopie optique, c'est-à-dire celui possédant la couche la plus épaisse et homogène à l'œil est celui réalisé par trois dépôts successifs à la vitesse de retrait la plus faible atteignable au laboratoire soit  $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cet échantillon est observé en SEM-FEG avant et après recuit mais aussi caractérisé par diffraction en incidence rasante dans le plan (GIXRD réalisé à l'Institut des NanoSciences de Paris).

Les images SEM-FEG des échantillons obtenus sont présentées à la Figure III.18. Après dépôt par dip-coating des nanoparticules de  $\text{NaB}_5\text{C}$ , un film mince est obtenu recouvrant la surface de silicium (Images A et B). Ce film est inhomogène et laisse apparaître par endroit le substrat de silicium. L'analyse EDX réalisée sur les particules déposées donne un ratio bore:sodium de 88:12 qui correspond environ au ratio théorique (83,3:16,6). Le défaut en sodium peut s'expliquer par l'incertitude élevée sur la mesure en raison de la faible épaisseur de la couche déposée (environ  $1 \mu\text{m}$  sur l'image C). Après un recuit à  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 12 heures, la surface observée est

#### IV. Utilisation de $\text{NaB}_5\text{C}$ comme précurseur

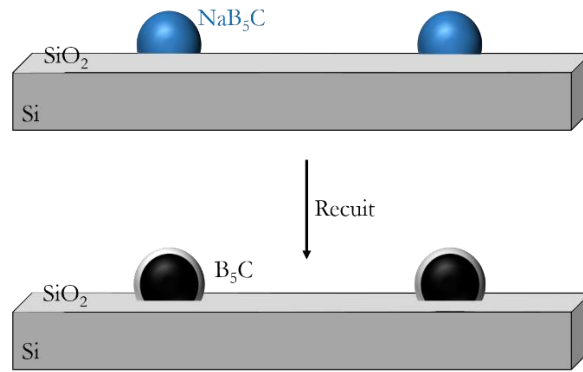
complètement lisse mais présente des irrégularités d'épaisseur (Image D). L'EDX met en évidence la disparition du sodium au sein de cette couche et la présence de bore et de carbone en faible quantité. Les éléments majoritaires détectés sont le silicium et l'oxygène détectés dans un ratio 1:2 qui correspond à de la silice  $\text{SiO}_2$ .



**Figure III.18. (A) et (B) : Images SEM-FEG du film de nanoparticules de  $\text{NaB}_5\text{C}$  déposées par dip-coating. (C) : Tranche du film de nanoparticules. (D) : Film obtenu après un recuit de 12 heures à  $1300\text{ °C}$ .**

L'hypothèse avancée pour expliquer la morphologie observée ainsi que l'analyse chimique est la suivante (Figure I.19) : le sodium présent dans les nanoparticules s'est évaporé lors de la recristallisation de  $\text{NaB}_5\text{C}$  en  $\text{B}_4\text{C}$  à haute température. La couche oxydée supérieure de la lame mince de silicium a fondu lors du recuit ( $T_{\text{fus}}^{\text{SiO}_2} = 1730\text{ °C}$ ) et est venue recouvrir les nanoparticules présentes à la surface. On a ainsi formé un composite  $\text{B}_4\text{C}@ \text{SiO}_2$  à la surface d'une lame mince de silicium.

#### IV. Utilisation de $\text{NaB}_5\text{C}$ comme précurseur



**Figure I.19. Schéma d'un mécanisme possible de recuit du film de nanoparticules de  $\text{NaB}_5\text{C}$  déposé par dip-coating**

Le GIXRD ne donne malheureusement pas d'information sur la cristallinité de la couche mince dans notre cas. Deux mesures à des angles de  $0,3^\circ$  et  $0,5^\circ$  ont été réalisées et ne donnent pas de résultats exploitables. La faible épaisseur de la couche déposée rend la caractérisation de la cristallinité de la couche mince difficile.

Cette expérience est extrêmement prometteuse puisqu'elle présage de notre capacité à réaliser des couches minces de carbures de bore sur toute surface supportant une température supérieure à environ  $1500^\circ\text{C}$ . De nombreuses applications découleraient de cette expérience. En premier lieu, les propriétés de photocatalyse récemment évoquées dans la littérature dans le domaine de la photoélectrolyse de l'eau (water-splitting) pourraient être étudiées avec ce catalyseur supporté. Dans un second temps, les carbures de bore étant des matériaux très durs, cette expérience est un premier pas vers des procédés de dépôt de revêtements de blindages par dip-coating. On peut imaginer la protection de pièces de géométries complexes par des dépôts de nanoparticules de  $\text{NaB}_5\text{C}$  suivis d'un recuit dans un four sous atmosphère inerte.

## Conclusion

Ce chapitre montre que nous avons réussi la synthèse en phase liquide de borocarbures de sodium et de potassium. Synthétisés pour la première fois à l'échelle nanométrique, ces borocarbures n'ont malheureusement pas exhibés des propriétés intéressantes en électrocatalyse malgré leur grande surface spécifique, certainement en raison de leur caractère semi-conducteur. En revanche, utiliser ces nanoparticules comme précurseurs de synthèse est une opportunité unique pour explorer les matériaux nanostructurés d'éléments légers. Premièrement, on a vu que la mise de forme de carbure de bore est rendue possible par l'obtention d'une suspension colloïdale de nanoparticules jouant le rôle de précurseurs de carbures de bore. Toutes les techniques de mise en forme des suspensions sont donc applicables. À terme, il paraît envisageable de recouvrir des surfaces de formes complexes par dip-coating, spin-coating, spray, aérosol et autres, puis par simple traitement thermique d'obtenir une couche mince de carbure de bore. Il ne faut pas non plus négliger l'intérêt fondamental d'une voie de synthèse par suspension colloïdale de nanoparticules de  $\text{NaB}_5\text{C}$ . Obtenues avec un ratio B:C précis, on peut en effet espérer qu'après recuit on obtienne un carbure de bore  $\text{B}_5\text{C}$  de composition exacte de 16,6% en carbone. Or la structure cristallographique exacte des solutions solides de carbures de bore et notamment la position des défauts, la nature des icosaèdres ( $\text{B}_{12}$  ou  $\text{B}_{11}\text{C}$ ) et des chaînes intericosaédriques fait débat dans la littérature<sup>23</sup>. L'obtention contrôlée d'un point précis dans ce diagramme permettrait une étude fine de cette structure. De plus, la synthèse colloïdale utilisant des précurseurs moléculaires, il paraît très simple de doper le matériau avec du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{11}\text{B}$  afin de réaliser une étude structurale poussée du carbure de bore obtenu.

Enfin ce chapitre nous a permis d'aller encore plus loin dans la compréhension des paramètres clés lors de la synthèse de nanoparticules riches en éléments légers en solvants sels fondus. Le Tableau III.5 résume les différentes synthèses effectuées dans les trois premiers chapitres de thèse.

En creuset carbone, un composé amorphe est obtenu après une synthèse dans l'eutectique LiI/KI sans présence de carbone. En revanche, c'est le composé  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  qui est obtenu dans un creuset en nitrure de bore ou molybdène comme exposé au chapitre II. La cristallisation de ce composé est permise grâce à la présence d'ions lithium qui stabilisent la structure. Lors de synthèse avec des cations plus gros comme le sodium et le potassium, c'est un composé amorphe qui est obtenu mais aucun borure alcalin. En revanche, lors de l'introduction de carbone dans le système, ce sont des phases de borocarbures de sodium et de potassium qui peuvent être obtenus. Aucun borocarbure de lithium n'a été obtenu, c'est toujours le borure  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$  qui est synthétisé, malgré la présence de carbone lors de la synthèse.

Ces observations expérimentales peuvent être rationalisées en évoquant la nature des clusters de bores composant ces phases. Dans les deux cas, ce sont des octaèdres  $\text{B}_6$  qui forment l'unité structurale composant ces structures. On peut ainsi avancer l'argument qu'il est trop coûteux en énergie de former des icosaèdres  $\text{B}_{12}$  pour voir apparaître des phases cristallines de borocarbures de lithium ou de borure de sodium et potassium en dessous de 900 °C. Le lithium et le carbone vont donc jouer le rôle de déclencheur de cristallisation. En effet, ces éléments permettent la cristallisation en apportant le ou les électrons manquants pour obtenir une structure à couche fermée à base d'octaèdres  $\text{B}_6$ . Dans le cas du lithium, c'est deux électrons provenant de deux atomes de lithium qui permettent la cristallisation d'un réseau hexagonal  $\text{Li}_2\text{B}_6$  neutre. Dans le cas du sodium et du potassium, trop gros pour stabiliser ce réseau, c'est le carbone qui permet la cristallisation d'un réseau cubique  $\text{NaB}_5\text{C}$ . Un seul électron provenant du sodium est nécessaire à stabiliser cette structure grâce à l'électron supplémentaire apporté par le carbone dans les octaèdres

## Conclusion

B<sub>5</sub>C. La cristallisation lors de la synthèse en sels fondus est donc permise grâce à un élément extérieur au bore.

**Tableau III.5. Résumé des différentes conditions de synthèses de composés riches en bore par décomposition de borohydrures en sels fondus (PS pour polystyrène et PE pour polyéthylène).**

Creuset	T (°C)	t (h)	Solvant	Précurseur de bore	Précurseur de carbone	Composé obtenu
C	900	2	NaI	NaBH <sub>4</sub>	-	Explosion
C	700-900	1-4	LiI/KI	NaBH <sub>4</sub>	-	Amorphe
BN	900	2	NaI	NaBH <sub>4</sub>	-	Amorphe
BN	800	1	LiI/KI	NaBH <sub>4</sub>	-	Li <sub>6</sub> B <sub>18</sub> (Li <sub>2</sub> O) <sub>x</sub>
Mo	900	2	NaI	NaBH <sub>4</sub>	-	Amorphe
Mo	900	2	LiI/KI	NaBH <sub>4</sub>	-	Li <sub>6</sub> B <sub>18</sub> (Li <sub>2</sub> O) <sub>x</sub>
Mo	900	2	KI	NaBH <sub>4</sub>	-	Amorphe
Mo	900	2	NaI	NaBH <sub>4</sub>	PE	NaB <sub>5</sub> C
Mo	900	2	NaI	NaBH <sub>4</sub>	PS	NaB <sub>5</sub> C
Mo	900	2	KI	KBH <sub>4</sub>	PE	KB <sub>5</sub> C
Mo	900	2	Li	LiBH <sub>4</sub>	PE	Li <sub>6</sub> B <sub>18</sub> (Li <sub>2</sub> O) <sub>x</sub>
Mo	900	2	LiI/KI	LiBH <sub>4</sub>	PE	Li <sub>6</sub> B <sub>18</sub> (Li <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> NaB <sub>5</sub> C

## Références

1. Albert, B. The Structure Chemistry of Boron-Rich Solids of the Alkali Metals. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1679–1685 (2000).
2. Wörle, M., Nesper, R., Mair, G., Schwarz, M. & Von Schnering, H. G. LiBC ein vollständig interkalierter Heterographit. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **621**, 1153–1159 (1995).
3. Milashius, V., Pavlyuk, V., Kluziak, K., Dmytriv, G. & Ehrenberg, H. LiBC<sub>3</sub>: a new borocarbide based on graphene and heterographene networks. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **73**, 984–989 (2017).
4. Li, D. *et al.* Lithium Borocarbide LiBC as an Anode Material for Rechargeable Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **122**, 18231–18236 (2018).
5. Jia, J., Chen, S., Yang, Q., Feng, X. & Li, D. Crystallinity-dependent capacity of a LiBC anode material in Li-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 28176–28184 (2018).
6. Pavlyuk, V., Milashys, V., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. & IUCr. A new tetragonal structure type for Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 39–43 (2015).
7. Vojteer, N. & Hillebrecht, H. Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>C<sub>2</sub> and LiB<sub>13</sub>C<sub>2</sub>: Colorless Boron-Rich Boride Carbides of Lithium. *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 165–168 (2006).
8. Hillebrecht, H., Vojteer, N., Sagawe, V., Hofmann, K. & Albert, B. Synthesis and Characterization of Li-containing Boron Carbide r-Li similar to LiB<sub>13</sub>C<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **645**, 362–369 (2019).
9. Gürsoy, M., Hempel, S., Reitz, A., Hofmann, K. & Albert, B. Thermoelectric Properties of p-Type Semiconducting NaB<sub>5</sub>C with Hexaboride-Type Structure, Compared to Layered MB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (M = La, Ce). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **640**, 2714–2716 (2014).
10. Morito, H., Anzai, J., Kimura, T. & Yamane, H. Synthesis of NaB<sub>5</sub>C bulk ceramics by reaction sintering. *Solid State Sci.* **47**, 39–42 (2015).
11. Morito, H., Kimura, T. & Yamane, H. NaB<sub>5</sub> C-B<sub>5</sub>/C Composite Ceramics Prepared by Reaction Sintering in Na Vapor. *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 2422–2427 (2016).
12. Naslain, R. & Etourneau, J. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **236**, 484–487 (1966).
13. A. Ammar *et al.* Investigation of the Electronic and Structural Properties of Potassium Hexaboride, KB<sub>6</sub>, by Transport, Magnetic Susceptibility, EPR, and NMR Measurements, Temperature-Dependent Crystal Structure Determination, and Electronic Band Structure Calculations. (2004). *Inorg. Chem.* **43**, 16 (2004).
14. Albert, B. & Schmitt, K. New Boron-Rich Materials: Cubic Carbaborides of Sodium and Potassium. *Chem. Mater.* **11**, 3406–3409 (1999).
15. Albert, B. & Schmitt, K. NaB<sub>5</sub>C: carbon insertion into a three-dimensional framework of boron octahedra leads to electron-precise cubic carbaborides. *Chem. Commun.* **0**, 2373–2374 (1998).
16. Wade, K. The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds. *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **0**, 792 (1971).

## Références

17. Wade, K. Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1–66 (1976).
18. Zintl, E. Intermetallische Verbindungen. *Angew. Chemie* **52**, 1–6 (1939).
19. Morito, H., Anzai, J., Kimura, T. & Yamane, H. Synthesis of NaB<sub>5</sub>C bulk ceramics by reaction sintering. *Solid State Sci.* **47**, 39–42 (2015).
20. Morito, H., Kimura, T. & Yamane, H. NaB<sub>5</sub>C-B<sub>5</sub>C Composite Ceramics Prepared by Reaction Sintering in Na Vapor. *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 2422–2427 (2016).
21. Portehault, D. *et al.* A general solution route toward metal boride nanocrystals. *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 3262–5 (2011).
22. Alexander, A.-M. & Hargreaves, J. S. J. Alternative catalytic materials: carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4388 (2010).
23. Werheit, H. Boron carbide: Consistency of components, lattice parameters, fine structure and chemical composition makes the complex structure reasonable. *Solid State Sci.* **60**, 45–54 (2016).

## Chapitre IV. Synthèses de carbures de bore de taille nanométrique

---



## I. Introduction

### I.1. Composés bore-carbone

#### I.1.1. Diagramme de phase : structure $B_4C$

Dans ce dernier chapitre, on s'intéresse à la formation de solides composés uniquement de bore et de carbone. Ces solides sont généralement appelés carbures de bore en raison des électronégativités de ces deux éléments ( $\chi_C = 2,55$  et  $\chi_B = 2,04$  sur l'échelle de Pauling). En revanche, dans la littérature actuelle, le terme « carbure de bore » est généralement associé à une phase de structure bien précise, souvent nommée « structure  $B_4C$  » par abus de langage (Figure IV.1). Dès 1899 Henri Moissan propose comme formule  $B_6C$  pour ce composé. Les grands noms de la chimie du bore de la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle déjà rencontrés dans l'introduction lors de la description des allotropes du bore sont aussi présents dans les premières études sur les carbures de bore. Une résolution de la structure est proposée presque simultanément dans les comptes rendus de l'académie des sciences d'URSS en 1941<sup>1</sup> et en 1943 par Hoard et Clark<sup>2</sup> dans le journal de la société chimique américaine. La structure proposée à l'époque consistait en des icosaèdres  $B_{12}$  et des chaînes C-C-C. Il semble que cette structure idéale soit en réalité plus complexe<sup>3</sup> : la structure est composée d'un mélange d'icosaèdres  $B_{11}C$  et  $B_{12}$  ainsi que de chaînes CBC, CBB et  $B\square B$  ( $\square$  pour une lacune). La structure fine reste sujette à débat et à de nombreuses publications dans la littérature.

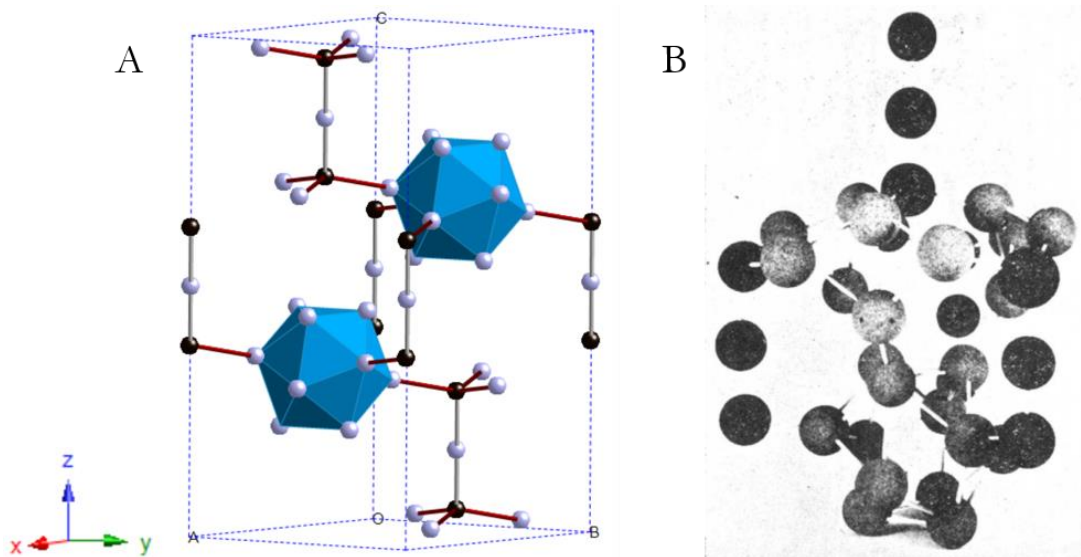


Figure IV.1. (A) : Structure cristalllographique de  $B_{13}C_2$  (ICSD248541). (B) : Photo de la structure de  $B_4C$  ( $B_{12}C_3$ ) proposée dans l'article d'Hoard et Clark datant de 1943<sup>2</sup>.

En 1943, Hoard et Clark proposent l'existence d'une solution solide entre les compositions allant de  $B_4C$  à  $B_{4,67}C_2$ . L'existence de cette solution solide a été confirmée par de nombreuses études et à température ambiante, les frontières de la gamme de composition accessible se situent entre environ 8 et 20 % atomique de carbone (Figure IV.2)<sup>4,5</sup>. Récemment, en 2009, un monocristal comportant 24 % de carbone de formule  $B_{11,4}C_{3,6}$  a été synthétisé par réaction auto-entretenue (self-propagating high-temperature synthesis)<sup>6</sup>. La gamme précise accessible de la solution solide bore-carbone reste donc encore à définir.

## I.1. Composés bore-carbone

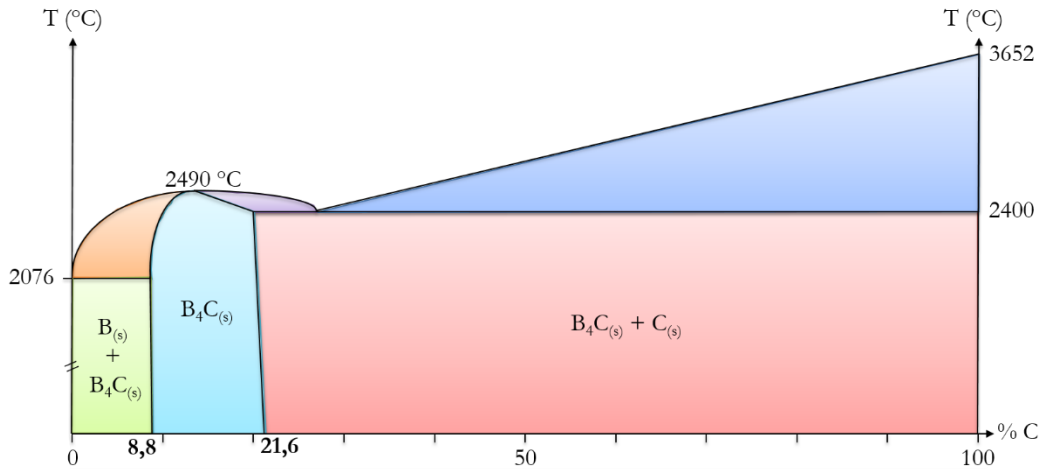


Figure IV.2. Diagramme de phase bore-carbone à pression ambiante<sup>4</sup>.

La structure fine des carbures de bore étant complexe, des études sous hautes pressions ont été réalisées<sup>7-10</sup> afin de déterminer l'organisation et la place du carbone au sein de la structure. Une étude récente a notamment montré une transitions de phase vers 40 GPa observée par spectroscopie Raman<sup>11</sup>. Cette transition de phase est associée à une modification de la structure des chaînes CBC mais la modification structurale reste minimale : le groupe d'espace reste inchangé et les paramètres de mailles sont peu modifiés. Un exemple de diagramme de phase (P, T) calculé dans la littérature est donné à la Figure IV.3<sup>12</sup>. Aucune modification structurale majeure n'est observée avant 60 GPa où la démixtion de la solution solide  $B_4C$  en  $\gamma$ -B et diamant est prédite.

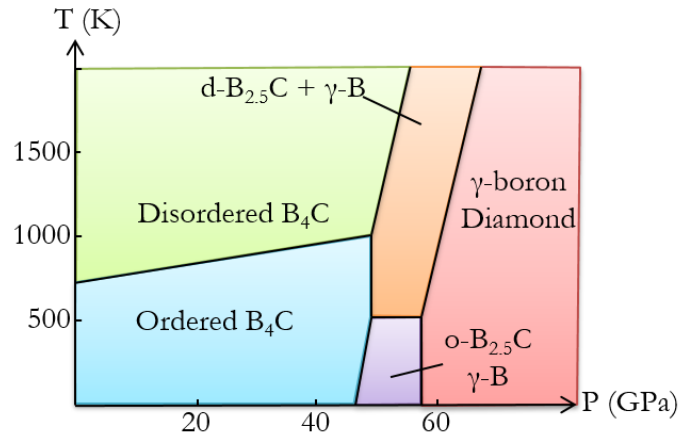


Figure IV.3. Diagramme de phase (P, T) modélisé de  $B_4C$ <sup>13</sup>.

Ces études fondamentales sont motivées par les propriétés extraordinaires des carbures de bore<sup>4</sup>. Possédant un très haut point de fusion ( $T_F = 2350$  °C), ces composés sont en effet stables thermiquement et résistants aux milieux acides concentrés. Leurs propriétés mécaniques ne sont pas en reste : très légers (leur densité vaut environ  $2,51$   $g \cdot cm^{-3}$ ), ces matériaux sont très durs et ne cèdent en dureté que devant le diamant et le nitrure de bore cubique. Enfin, les carbures de bore présentent une grande section efficace en tant qu'absorbants neutroniques qui justifie leur utilisation dans les barres de contrôle des centrales nucléaires. Il serait donc extrêmement intéressant d'obtenir ces composés à l'échelle nanométrique. En effet, en raison de l'effet Hall-Petch<sup>14</sup>, la dureté des matériaux devrait augmenter lors d'une nanostructuration. De nouvelles propriétés pourraient également émerger par la réduction de la taille des particules. Mais comme dans le cas du bore, cette structure cristalline met en jeu des icosaédres  $B_{12}$  comportant des liaisons

## I.1. Composés bore-carbone

covalentes nécessitant de hautes températures de formation. Comment ces solides sont-ils synthétisés actuellement ?

### I.1.2. Synthèse des carbures de bore de structure B<sub>4</sub>C

Les carbures de bore de structure B<sub>4</sub>C sont connus depuis plus d'un siècle. Un article recensant les connaissances sur la production, les propriétés et les applications des carbures de bore datant de 1965 faisait déjà plus de 100 pages et citait plus de 230 articles<sup>15</sup>. Nous n'allons donc pas être exhaustifs dans cette partie mais plutôt recenser les différentes voies de synthèse de carbure de bore et expliquer les avantages et inconvénients de chacune<sup>4,16</sup>. Six voies de synthèses existent dans la littérature.

#### I.1.2.A. Synthèse à partir des éléments

La synthèse à partir des éléments est très coûteuse car l'obtention de bore élémentaire est délicate comme discuté en introduction. Se passant à des températures très élevées, généralement au-dessus de 1500 °C en raison de l'inertie chimique du bore et du graphite, cette synthèse présente peu d'intérêt en pratique<sup>16</sup>. Quelques variantes de cette synthèse existent mettant en jeu un chauffage par explosion<sup>17</sup> ou un précurseur de carbone original comme des nanotubes de carbone<sup>18</sup> ou du carbone amorphe<sup>19</sup>. En raison des hautes températures utilisées, il est difficile de contrôler la taille des particules obtenues.

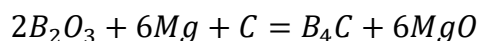
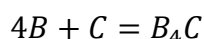
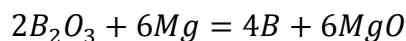
#### I.1.2.B. Synthèse avec des réactifs à l'état gazeux

De très nombreuses études de synthèses par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ont été réalisées<sup>16</sup>. Les précurseurs utilisés sont généralement des halogénures de bore et des petits alcanes. CCl<sub>4</sub> et des boranes peuvent aussi être utilisés. Un catalyseur métallique (Fe, Co, Ni) est ajouté dans certaines études mettant en jeu un mécanisme de type « vapeur-liquide-solide ». Cette méthode assure un bon contrôle de la pureté des particules de carbure de bore obtenues mais elle met en jeu des précurseurs gazeux dangereux et souvent très toxiques. La formation de films minces est très bien contrôlée par CVD (nanofils de 20 nm de diamètre obtenus à 1100 °C par exemple<sup>20</sup>) mais il est plus difficile de faire des matériaux massifs ou des nanoparticules isotropes avec ces techniques.

Deux publications mentionnent la synthèse par bombardement d'ions B<sup>+</sup> et C<sup>+</sup> sur du silicium<sup>21</sup> ou par bombardement d'ions B<sup>+</sup> et B<sup>3+</sup> sur des fullerènes<sup>22</sup>. Cette méthode reste marginale dans les synthèses de carbures de bore.

#### I.1.2.C. Synthèse par magnésiothermie

La réduction de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par le magnésium<sup>23</sup> conduit à la formation de carbure de bore en deux étapes :



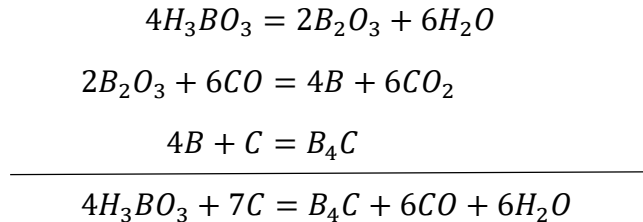
Cette réaction se passe à une température supérieure à 1000 °C et un gaz (argon ou hydrogène) servant d'agent pressurisant est utilisé pour limiter l'évaporation du magnésium. Les produits de réaction sont traités à l'eau pour enlever l'oxyde de magnésium mais le carbure de bore

## I.1. Composés bore-carbone

obtenu est souvent contaminé par des borures de magnésium stables à l'eau.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  peut aussi être utilisé comme précurseur alternatif de bore<sup>24</sup>.

### I.1.2.D. Synthèse par carboréduction

La carboréduction permet la synthèse industrielle de carbure de bore à partir d'acide borique et de monoxyde de carbone. Le bilan de cette réaction est la somme des trois étapes suivantes<sup>25</sup> :



L'acide borique est converti en sesquioxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  par déshydratation. La réduction de cet oxyde par le monoxyde de carbone devient thermodynamiquement favorable au-dessus de 1400 °C. La réaction étant fortement endothermique, le four est généralement maintenu à plus de 2000 °C<sup>26</sup>. Le type de four (tubulaire, à arc électrique et de type Acheson) est d'une importance capitale pour ces synthèses à fort tonnage. Seuls les fours à arc électrique<sup>27</sup> et de type Acheson où un cylindre en graphite constitue l'élément chauffant<sup>28</sup> sont utilisés industriellement pour produire des carbures de bore. Dans ces deux voies de synthèse industrielles, il est difficile de maîtriser la pureté du carbure de bore obtenu (présence de carbone et d'oxydes résiduels) et la taille des particules obtenues. La récupération du carbure de bore provenant de fours à arc électrique nécessite des opérations de broyage longues et laborieuses. Dans les fours de type Acheson, la séparation du carbure de bore des oxydes n'ayant pas réagi se fait manuellement et la pureté du produit est donc dépendante de l'opérateur.

D'autres sources de carbone que le graphite peuvent être utilisées en carboréduction. La synthèse par voie précéramique consiste en la carboréduction d'acide borique mélangé à un polymère carboné comme le poly(alcool vinylique). Le mélange peut être mécanique ou pour une meilleure homogénéité, un gel obtenu par condensation (généralement à partir d'acide citrique) est traité thermiquement<sup>29-37</sup>. Le contrôle de la taille et de la morphologie est difficile en raison des hautes températures atteintes pour ce genre de synthèse.

Il existe aussi des exemples dans la littérature utilisant la décomposition d'un polymère carboné avec des boranes sur les chaînes latérales<sup>38,39</sup>. Ces voies de synthèse développées initialement dans le groupe de Sneddon offrent un contrôle de la composition et une mise en forme facilitée par l'utilisation d'un polymère comme précurseur. La décomposition et la cristallisation nécessitent en revanche de hautes températures (entre 1000 et 1200 °C) menant à des matériaux massifs.

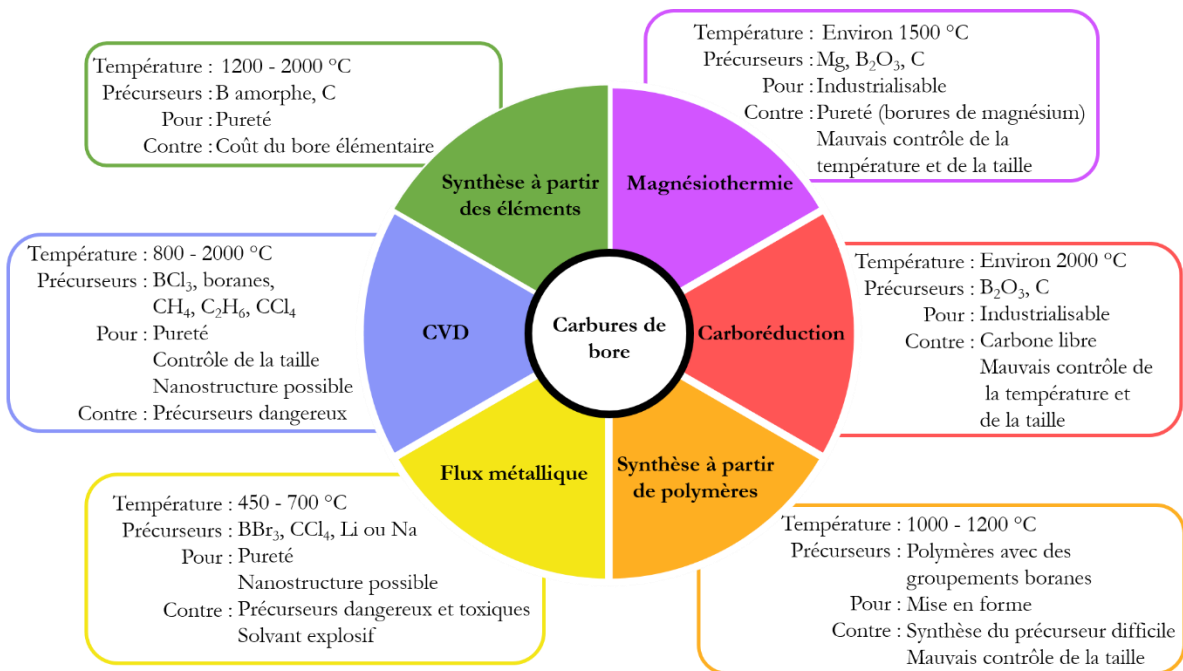
### I.1.2.E. Synthèse en phase liquide

Enfin, il existe de rares exemples de synthèse en flux métallique de carbures de bore<sup>40-43</sup>. Les précurseurs utilisés sont  $\text{BBr}_3$  et  $\text{CCl}_4$  dans un métal alcalin fondu (sodium ou lithium) entre 400 et 700 °C. Afin d'éviter l'évaporation des alcalins, les synthèses sont réalisées en autoclave sous pression autogène. Des nanoparticules et nanobâtonnets peuvent être obtenus à l'aide de cette méthode mais l'utilisation de métaux pyrophoriques liquides n'est pas des plus faciles.

## I.1. Composés bore-carbone

### I.1.2.F. Conclusion

Actuellement, il existe donc six grandes voies de synthèses menant aux carbures de bore cristallins thermodynamiquement stables de structure  $B_4C$  (Figure IV.4). La majorité de ces voies de synthèse ne permettent pas d'obtenir des nanoparticules de carbures de bore (synthèse à partir des éléments, carboréduction, magnésiothermie ou synthèse à partir de polymères comportant des boranes). La synthèse par dépôt chimique en phase vapeur utilise des précurseurs gazeux et toxiques. Elle permet un bon contrôle de la taille des structures obtenues mais mène à des structures monodimensionnelles ou des films minces. Il n'est pas possible d'obtenir des nanoparticules via la synthèse CVD. La synthèse en flux métallique est prometteuse : elle permet d'obtenir à plus basses températures des nanoparticules cristallines de carbures de bore. Le contrôle de la nanostructure est en revanche difficile et l'utilisation de métaux alcalins liquides est difficile à mettre en œuvre.



**Figure IV.4. Différentes voies de synthèses menant à des carbures de bore.**

Bien que la synthèse des carbures de bore de structure  $B_4C$  soit la plus étudiée dans la littérature en raison des propriétés remarquables de ces composés, il existe d'autres phases métastables de carbure de bore.

### I.1.2. Phases métastables de carbures de bore

Le diagramme de phase bore-carbone ne montre qu'une phase thermodynamiquement stable de carbure de bore mais il existe plusieurs phases métastables.

La première phase métastable (à pression et température ambiante) de carbure de bore a déjà été évoquée en introduction. Synthétisée en 1943 par Hoard et ses collaborateurs<sup>44</sup>, cette phase de formule  $B_{50}C_2$  avait été confondue avec l'allotrope isostructural du bore  $\delta$ -B (Figure IV.5). Ce polymorphe est donc basé sur la structure d'un allotrope du bore existant.  $B_{50}C_2$  est synthétisé par CVD entre 1000 et 1200 °C avec des taux de carbone allant de 1,7 à 4 % ou par pyrolyse de borane<sup>45-48</sup>. Une seule publication à notre connaissance recense l'apparition de cette phase sous haute pression (20 GPa) et haute température (2430 °C)<sup>49</sup>.

## I.1. Composés bore-carbone

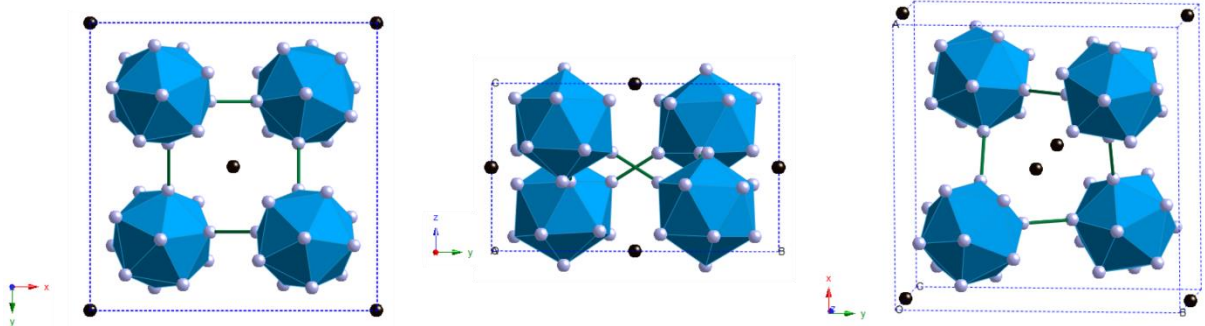


Figure IV.5. Structure cristallologique de  $B_{50}C_2$  (ICSD444).

Les autres polymorphes de carbures de bore sont basés sur les structures des allotropes du carbone. De nombreux travaux portent sur des phases graphitiques (Figure IV.6.A) contenant du bore. La première publication mentionnant la solubilité du bore dans le graphite date de 1967<sup>50</sup> et l'estimait à 2,35 %. En 1983 une étude présente pour la première fois un matériau turbostratique de composition  $BC_3$  synthétisé par CVD à partir du trichlorure de bore gazeux et d'éthène à 800 °C<sup>51</sup>. Cette publication a ouvert la voie à de nombreux travaux menant notamment à la synthèse par CVD de films minces de composition  $B_xC_{1-x}$  couvrant toutes les compositions possibles<sup>52,53</sup>. Ces films sont amorphes pour les compositions riches en bore et turbostratiques pour les compositions riches en carbone. La transition entre les deux régimes se situe aux environs d'un pourcentage atomique de bore  $x = 50$  %. Deux synthèses de  $BC_3$  massif ont été proposées ces dernières années. La première met en jeu la thermolyse à 800 °C d'une molécule phényl substitué par deux groupes  $BBr_2$  à 800 °C<sup>54</sup>. La deuxième voie de synthèse est une réaction entre le tribromure de bore liquide et le benzène en ampoule scellée<sup>55</sup>. La synthèse de ces phases graphitiques a été motivée par la nécessité de trouver des nouveaux matériaux dans le domaine du stockage de l'hydrogène et des batteries au sodium.

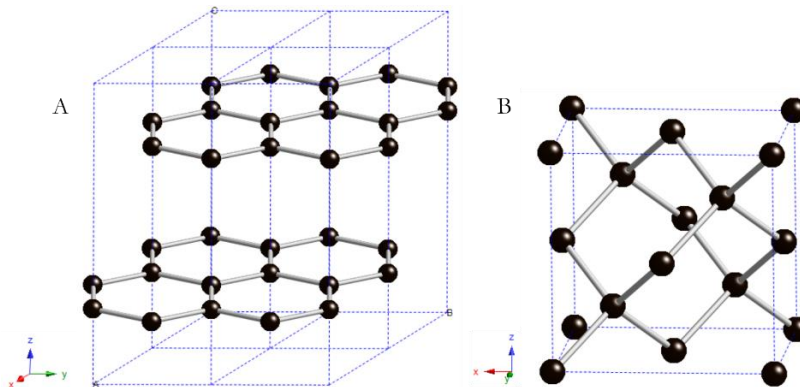


Figure IV.6. Structure de deux allotropes du carbone. (A) : Graphite. (B) : Diamant.

Enfin depuis 2006, des expériences hautes températures (aux alentours de 2000 °C) et hautes pressions (entre 25 et 50 GPa), ont menées à des polymorphes de carbures de bore cubiques<sup>56-63</sup>. En partant de précurseurs graphitiques présentés ci-dessus, des structures de type diamant ont ainsi été obtenues. Les compositions atteintes vont de  $BC_{1,6}$  à  $BC_5$ . Une unique publication décrit la synthèse par CVD de phases  $BC_x$  de type diamant à basse pression sans mesure de diagramme de DRX ou de diffraction électronique<sup>62</sup>.

Toutes les phases décrites dans cette introduction sont représentées sur le diagramme de phase (P, T, %) à la Figure IV.7. L'axe horizontal représente le pourcentage de carbone et l'axe vertical la température : c'est le diagramme de phase bore-carbone à pression ambiante qui est

## I.1. Composés bore-carbone

représenté<sup>4</sup>. Au sein de ce diagramme de phase, des coupes transversales sont réalisées montrant le diagramme de phase (P, T) à une composition donnée<sup>13,64</sup>. Enfin, les phases métastables sont rajoutées aux températures et pressions d'obtention. La phase  $B_{50}C_{2}$ , en rouge sur le schéma, est obtenue aux environs de 4 % de carbone, à hautes températures et à pression ambiante. Les amorphes  $B_xC_{1-x}$  métastables obtenus par CVD à pression ambiante sont en jaunes et l'espace des phases dans lequel cristallisent les carbures de bore de structure diamant est représenté en bleu. Par souci d'exhaustivité, les diamants et les fullerènes dopés au bore sont représentés sur ce schéma mais ne seront pas abordés dans ce chapitre.

## I.1. Composés bore-carbone

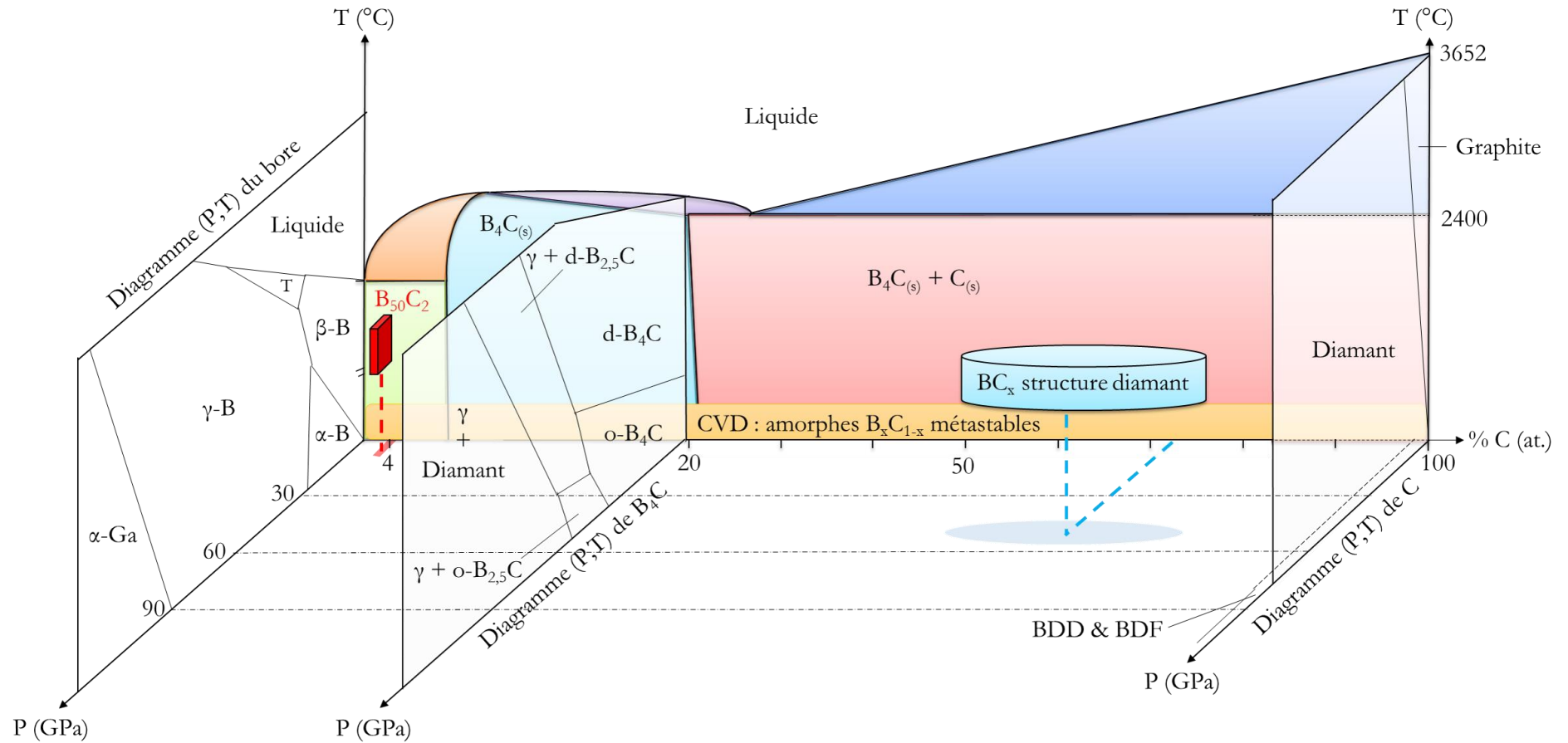


Figure IV.7. Diagramme de phase (P, %, T) du mélange bore-carbone. Les diagrammes (P, T) des phases du bore<sup>64</sup>, du carbure de bore<sup>13</sup> et du carbone<sup>65</sup> sont tirés de la littérature existante ainsi que le diagramme (T, %) bore-carbone<sup>4</sup>. Certaines phases métastables ont été rajoutées sur ce diagramme :  $\text{B}_{50}\text{C}_2$ , les structures  $\text{BC}_x$  de type diamant, les structures de type diamant dopées au bore (BDD) et les structures de type fullerène dopées au bore (BDF).



## I.2. Objectifs de l'étude

Après avoir rapidement dressé l'état de l'art des carbures de bore, il semble que le domaine soit quasi vierge dans le contexte des nanomatériaux.

Premièrement, peu de synthèses menant à des carbures de bore de structure  $B_4C$  permettent un contrôle de la taille des objets et de leur composition. Les synthèses CVD mettent en jeu des précurseurs gazeux et dangereux. Elles sont plus adaptées à la synthèse de films minces qu'à des assemblées de nanoparticules. Les rares exemples de synthèses en milieu liquide de carbure de bore ont lieu en flux alcalins. En plus d'utiliser des liquides pyrophoriques, ces synthèses offrent un contrôle pauvre sur la morphologie et la taille des particules obtenues. Aucune synthèse en sels fondus n'est répertoriée dans la littérature, possiblement en raison d'un manque de source de carbone moléculaire réactive. Au chapitre précédent, nous avons vu qu'il était possible de décomposer des polymères carbonés ne comportant ni oxygène ni azote pour incorporer du carbone lors de synthèses en milieu liquide. Il semble donc extrêmement prometteur d'explorer la formation des structures de types carbures de bore en sels fondus.

D'autre part, nous avons déjà montré, notamment au travers de l'exemple des nanoparticules de bore amorphe, l'importance des précurseurs utilisés lors de synthèses HPHT. Cette importance se confirme avec l'obtention récente des carbures de bore de structure diamant. En effet, c'est seulement après la synthèse de phases métastables graphitiques jouant le rôle de précurseurs que les carbures de bore cubiques ont été découverts. Ainsi, de nouveaux précurseurs de carbures de bore obtenus grâce à la synthèse en sels fondus seraient une opportunité sans précédent d'explorer l'espace des phases des carbures de bore. Dans le cas où ces précurseurs seraient nanostructurés, l'influence de l'énergie de surface pourrait de plus permettre d'obtenir d'autres phases métastables. L'utilisation de la pression comporte un avantage supplémentaire. En effet, la diffusion étant limitée, la pression pourrait empêcher une ségrégation de phases à l'échelle atomique et ainsi forcer le système à cristalliser dans des phases métastables.

La stratégie développée au cours de ce chapitre est donc la suivante. Dans une première partie, la synthèse de nanoparticules riches en bore et en carbone de ratios B:C variables a été entreprise par synthèse en sels fondus. Dans un second temps, ces nanoparticules ont été chauffées sous hautes pressions pour étudier les transitions structurales mises en jeu (Figure IV.8).

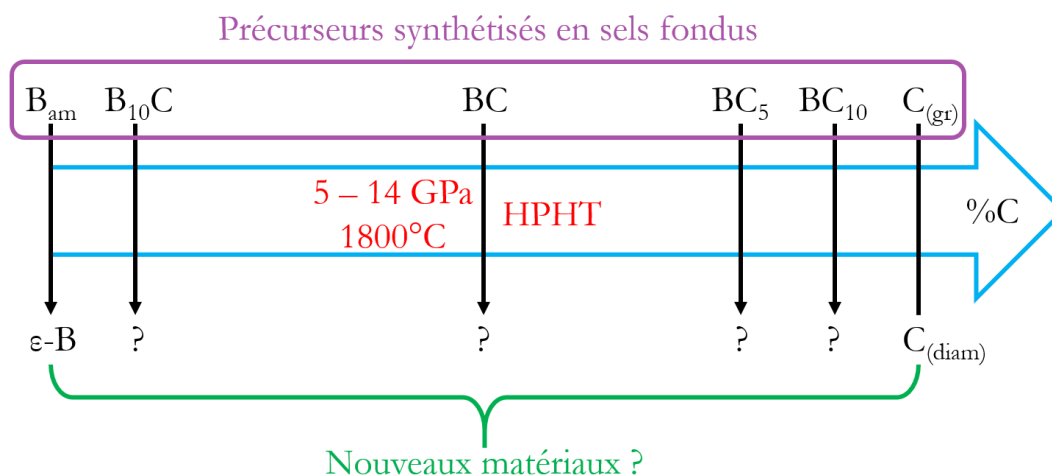
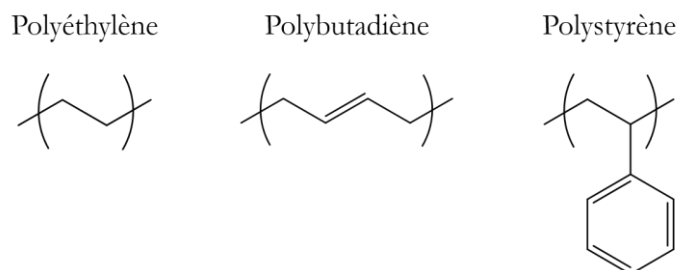


Figure IV.8. Stratégie développée pour la synthèse de nouveaux carbures de bore de compositions variées.

## II. Synthèse à ratio bore:carbone fixé

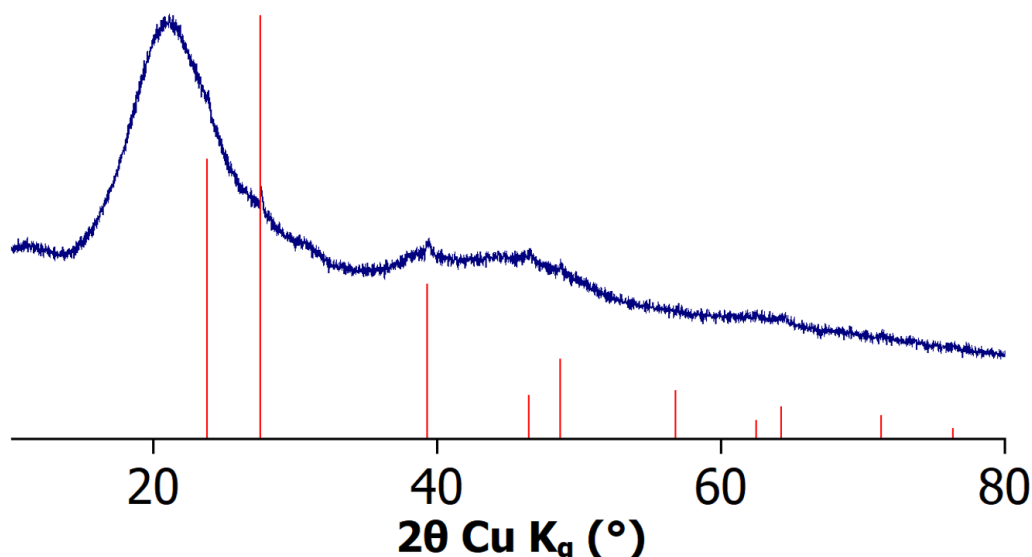
## II.1. Synthèse d'un composé bore-carbone amorphe en sels fondus

Comme développé dans le chapitre précédent, les polymères sans oxygène ni azote sont une source de carbone efficace lors des synthèses en sels fondus. On sait ainsi que le polyéthylène et le polystyrène mènent à la formation de borocarbures alcalins. Le polybutadiène possédant un système  $\pi$  non conjugué, l'interaction entre le borohydrure de sodium et ce polymère pourrait être différente et la réactivité s'en trouver modifiée.



**Figure IV.9. Polymères envisageables comme source de carbone lors de synthèses en sels fondus de carbure de bore.**

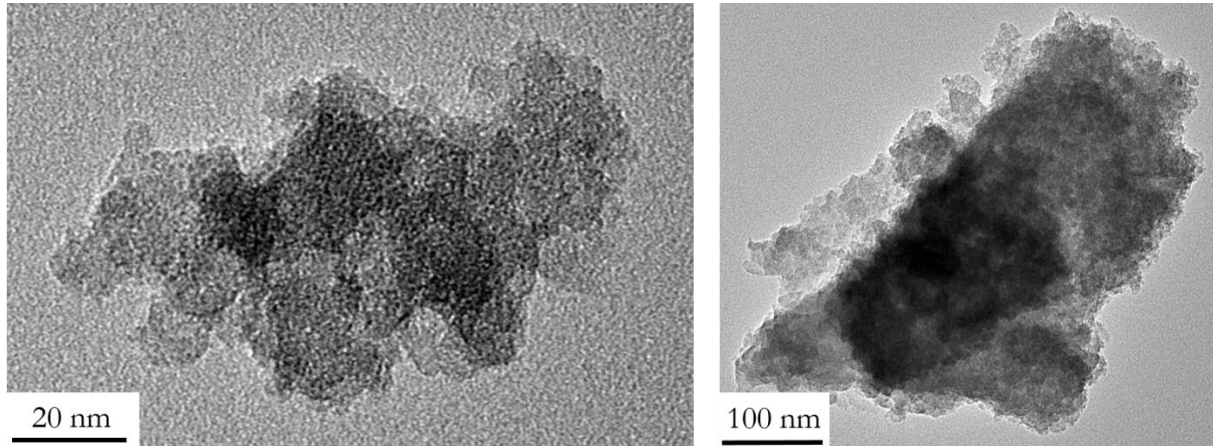
Une synthèse inspirée des travaux décrits dans le chapitre précédent a donc été réalisée. Un mélange avec un ratio B:C de 1 a été réalisé. La température de transition vitreuse du polybutadiène étant d'environ  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le polybutadiène est cryobroyé dans l'azote liquide pour obtenir une poudre. Celle-ci est alors broyée en présence de borohydrure de sodium et d'iodure de sodium à température ambiante pour obtenir un mélange homogène. Ce mélange est transféré dans un creuset en molybdène et chauffé sous atmosphère inerte dans un tube de quartz à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant deux heures. Le sel d'halogénure alcalin est éliminé par lavage au méthanol et une poudre noire est récupérée par centrifugation, séchée sous vide et isolée sous argon. Un protocole détaillé de la synthèse est donné en annexe II.



**Figure IV.10. Diagramme de DRX du matériau obtenu par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans  $\text{NaI}$  à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 2h, lavé au méthanol et séché à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous vide pendant 24 heures. Le diagramme de référence de l'iodure de sodium est donné en rouge (ICSD61502).**

## II.1. Synthèse d'un composé bore-carbone amorphe en sels fondus

Le diagramme de diffraction des rayons X est présenté à la Figure IV.10. Ce diagramme présente une bande large de diffusion due à la présence du porte-échantillon et révèle la présence d'iodure de sodium NaI malgré dix lavages successifs au méthanol. Les images TEM du matériau (Figure IV.11) montrent la présence de nanoparticules amorphes agrégées. La surface de ce matériau mesurée par BET est d'environ  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Figure IV.11. Images TEM du matériau obtenu par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans NaI à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2h, lavé au méthanol et séché à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  sous vide pendant 24 heures.**

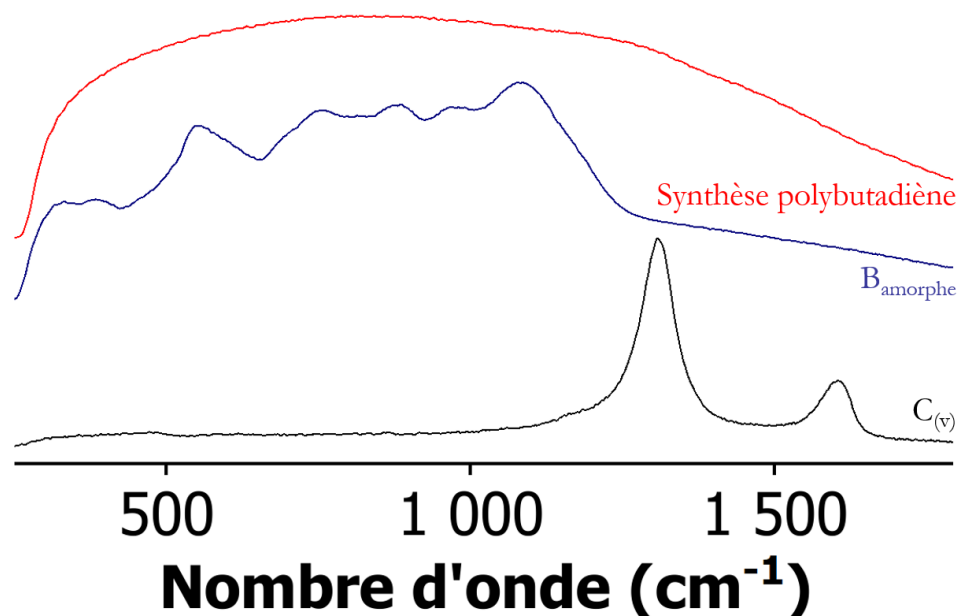
La composition chimique de ce matériau est mesurée par différentes méthodes : EDX, XPS et analyse élémentaire (Tableau IV.1). Les mêmes difficultés qu'au chapitre I sont rencontrées pour déterminer le ratio B:C au sein de ce matériau. Présentant environ 10 % atomique de sodium, ce matériau pourrait *a priori* être confondu avec les nanoparticules de bore développées au chapitre I. Ce matériau est pourtant très différent, comme nous le montrons ci-dessous.

Premièrement, les analyses XPS et élémentaire montrent une teneur en carbone beaucoup plus élevée dans ce matériau que dans les nanoparticules du chapitre I. Si l'on fait abstraction du sodium, le matériau est composé de 66 % de bore et de 33 % de carbone. On est donc en dehors de la gamme de solution solide des carbures de bore de structure  $\text{B}_4\text{C}$  présentée en introduction. L'incorporation de carbone au sein du matériau à partir du polymère a donc bien eu lieu même si le rendement céramique du polybutadiène est inférieure à 1 (environ 50 % d'après la teneur finale en carbone). La question se pose donc de la forme sous laquelle se trouve le carbone au sein du matériau ?

**Tableau IV.1. Composition chimique (% atomique) mesurée par différentes méthodes du matériau obtenu par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène (B:C initial égal à 1) dans  $\text{NaI}$  à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2h, lavé au méthanol et séché à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  sous vide pendant 24 heures.**

	Bore amorphe			$\text{NaB}_5\text{C}$			Carbure de bore amorphe		
	B	C	Na	B	C	Na	B	C	Na
EDX	93		7	87	-	13	97	-	3
XPS	79	15	6	70	21	9	63	29	8
Analyse élémentaire	91	6	3	-	-	-	62	28	10

La spectroscopie Raman (Figure IV.12) indique l'absence des bandes de vibration caractéristiques de domaines graphitiques. Deux possibilités sont envisageables, la ségrégation de phase bore-carbone avec l'obtention d'une phase carbonée non graphitique ou la formation d'un carbure de bore amorphe. Toutes les bandes de vibration caractéristiques des nanoparticules de bore amorphe ont disparues du spectre Raman des nanoparticules synthétisées en présence de polybutadiène. Cette modification de la structure locale du bore au sein du matériau plaide en faveur de la formation d'un carbure de bore amorphe.



**Figure IV.12. Spectre Raman du matériau obtenu (en rouge) par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans  $\text{NaI}$  à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2h, lavé au méthanol et séché à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous vide. Les spectres des nanoparticules de bore amorphe (en bleu) et du carbone vitreux (en noir) sont donnés comme référence.**

Afin de poursuivre l'étude de la structure locale, la RMN solide du  $^{11}\text{B}$  a été utilisée (Figure IV.13). Le matériau obtenu en présence de polybutadiène présente deux pics principaux à -1 et 13 ppm qui ne ressemblent pas aux signaux des nanoparticules de bore amorphe mais plus au signaux du borocarbure de sodium obtenu au chapitre III. En plus de ces pics, un pic large indiquant un solide amorphe est présent.

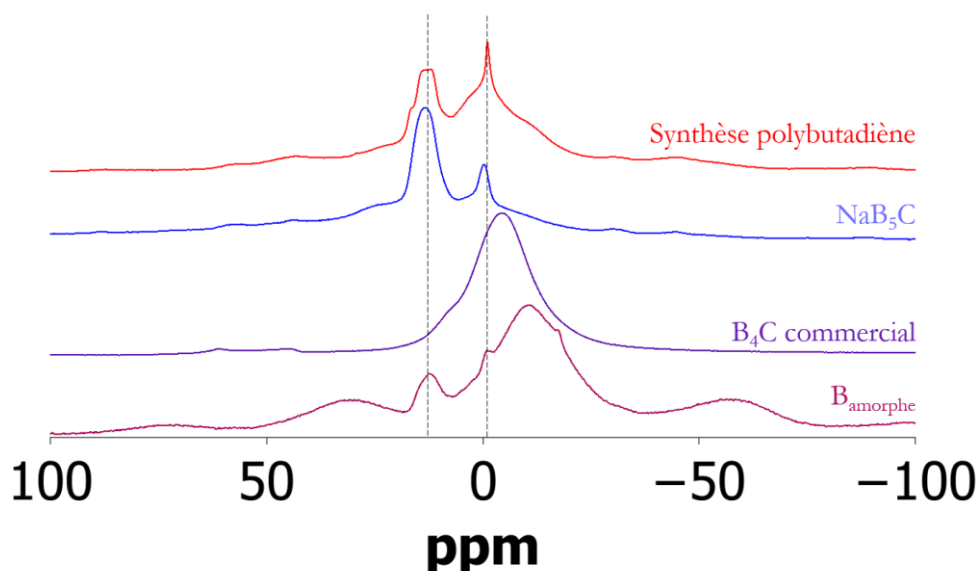


Figure IV.13. Spectre RMN solide  $^{11}\text{B}$  du matériau obtenu (en rouge) par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans  $\text{NaI}$  à  $900^\circ\text{C}$  pendant 2h lavé au méthanol et séché sous vide à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Les spectres de  $\text{NaB}_5\text{C}$  (violet),  $\text{B}_4\text{C}$  (magenta) et des nanoparticules de bore amorphe (rouge) sont donnés à titre de comparaison.

Cette similitude des spectres RMN entre le borocarbure et  $\text{NaB}_5\text{C}$  soulève la question de la présence de borocarbure de sodium en petites proportions non détectables par DRX. Une synthèse avec des quantités doublées a été réalisée. La DRX réalisée sur cet échantillon montre en effet la présence d'une faible quantité de  $\text{NaB}_5\text{C}$ .

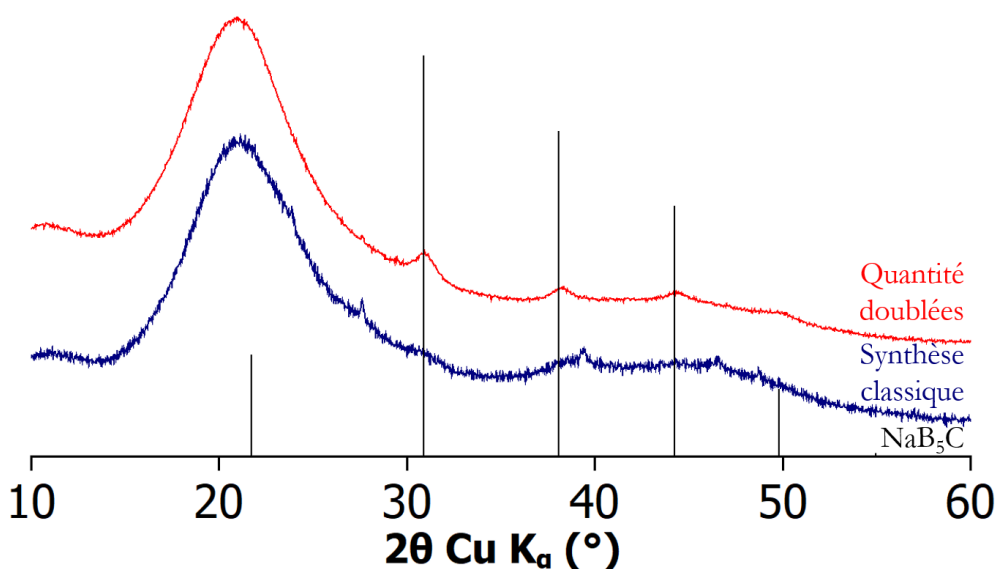


Figure IV.14. Diagrammes de DRX des nanoparticules obtenues par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans  $\text{NaI}$  à  $900^\circ\text{C}$  pendant 2h, lavées au méthanol et séchées à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous vide lors d'une synthèse classique (en bleu) et lors d'une synthèse où toutes les quantités ont été doublées.

On a donc synthétisé un composé de ratio bore:carbone 2:1 amorphe et nanostructuré possédant une grande surface spécifique. Un borocarbure de sodium est présent comme impureté minoritaire à la fin de cette synthèse puisqu'il faut doubler les quantités pour le détecter par DRX.

### Bilan :

- La synthèse en sels fondus par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène mène à un matériau amorphe et nanostructuré composé de bore et de carbone.
- Ce matériau amorphe a un ratio bore:carbone de 2:1. Sa composition est donc en dehors de la solution solide de structure  $\text{B}_4\text{C}$ .
- $\text{NaB}_5\text{C}$  est présent comme impureté minoritaire dans cette synthèse.

## II.2. Cristallisation à hautes températures

Le solide amorphe développé dans la première partie est un précurseur idéal pour des expériences de cristallisation puisque sa composition, *a priori* homogène, est en dehors des compositions connues des carbures de bore de type  $\text{B}_4\text{C}$ . Nous allons tout d'abord nous intéresser à la cristallisation de ce précurseur à pression ambiante puis sous haute pression.

### II.2.1. Cristallisation à pression ambiante

Les nanoparticules précédemment obtenues sont chauffées à  $1300\text{ °C}$  pendant 12 heures sous atmosphère inerte d'argon dans un creuset en alumine. Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue est présenté à la Figure IV.15. La présence de carbure de bore de structure  $\text{B}_4\text{C}$  est mise en évidence ainsi que celle d'une composante amorphe comme le montrent les larges bandes de diffusion à  $15, 30$  et  $43$  degrés ( $2\theta$  Cu  $K_\alpha$ ). Cette phase peut trouver son origine dans une cristallisation incomplète des nanoparticules de carbure de bore amorphe. La composition chimique de l'échantillon après recuit déterminée par EDX montre une absence totale de sodium au contraire du précurseur avec une teneur atomique en sodium de 3 % atomique. Cette évolution s'explique par une température de recuit beaucoup plus élevée que la température d'ébullition du sodium ( $T_{\text{eb}} = 883\text{ °C}$ ), celui-ci ayant donc été éliminé par ébullition ou sublimation.

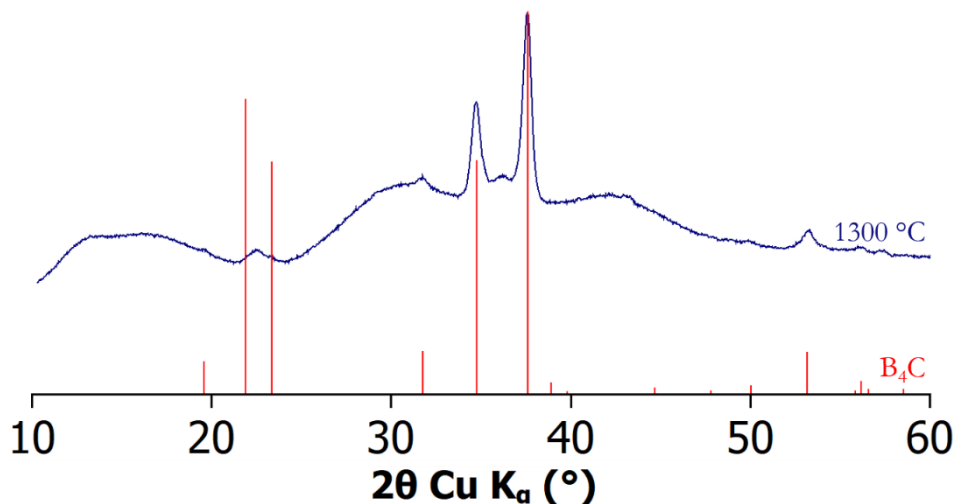
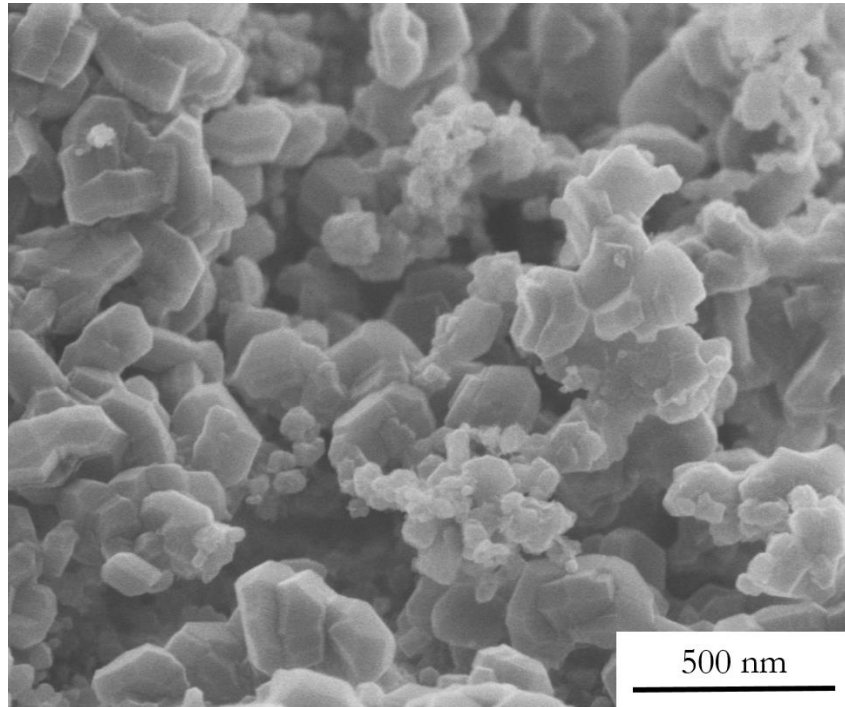


Figure IV.15. Diagramme de DRX des nanoparticules obtenues par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans  $\text{NaI}$  à  $900\text{ °C}$  pendant 2h, lavées au méthanol et séchées à  $150\text{ °C}$  pendant 24 heures sous vide, puis chauffées à  $1300\text{ °C}$  pendant 12h sous vide.

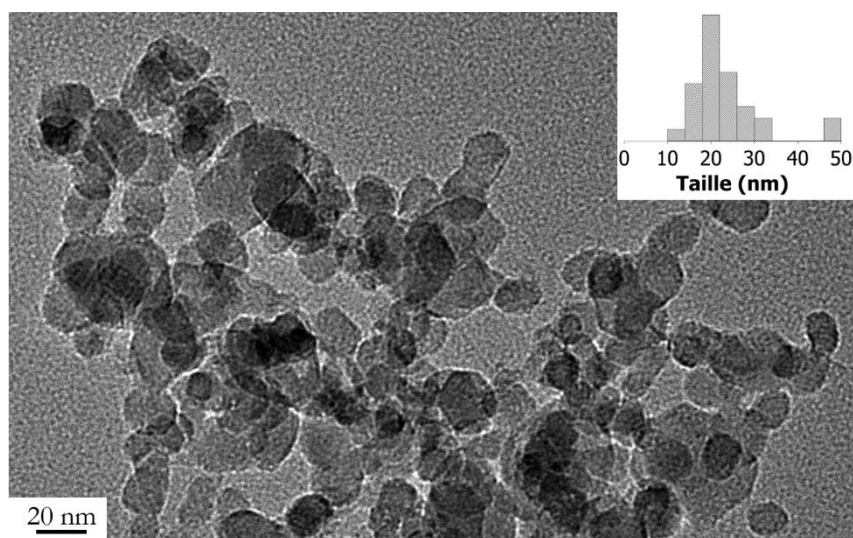
**argon (en bleu). Le diagramme de B<sub>4</sub>C (ICSD8030, en rouge) est donné à titre de référence.**

La taille des cristallites d'après la formule de Debye-Scherrer est d'environ 30 nm. Cette taille est beaucoup plus petite que la taille des particules observées en SEM-FEG (Figure IV.16). Les clichés montrent en effet la présence de deux populations de particules : de grosses particules submicrométriques entourées de petites particules de taille inférieure à 100 nm. On peut supposer que les particules de carbure de bore amorphe cristallisent et croissent au cours du recuit, menant aux grosses particules qui sont vraisemblablement polycristallines d'après la DRX, les petites étant soit en cours de croissance soit encore amorphes.



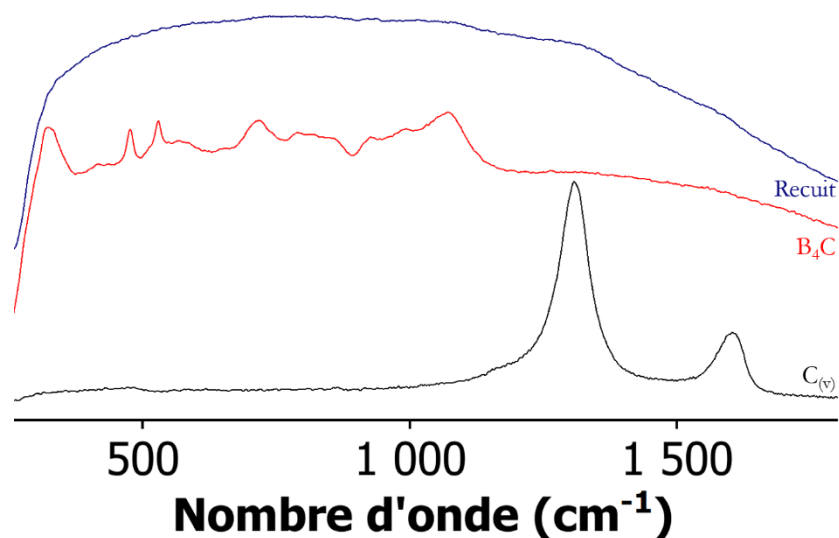
**Figure IV.16. Image SEM-FEG du matériau obtenu après 12 heures de recuit à 1300 °C sous argon des nanoparticules de carbure de bore amorphe synthétisées au II.1.**

L'analyse des clichés TEM montre aussi deux populations de particules : des grosses particules, difficiles à observer en transmission, et de petites nanoparticules agrégées d'environ 20 nanomètres de diamètre (Figure IV.17).



**Figure IV.17.** Image TEM du matériau obtenu après 12 heures de recuit à 1300 °C sous argon des nanoparticules de carbure de bore amorphe synthétisées au II.1.

Aucune bande de vibration due au carbone sous forme graphitique n'est observée en spectroscopie Raman (Figure IV.18). Il n'y a donc *a priori* pas eu de ségrégation de phase lors de la cristallisation à haute température. En revanche, les bandes observées pour le carbure de bore commercial ne sont pas observées sur l'échantillon recuit. Ceci pourrait être dû à la petite taille des particules, à la présence de défauts ou à une structure locale différente en lien avec la composition écartée du domaine habituel pour la structure de type  $B_4C$ .



**Figure IV.18.** Spectres Raman de l'échantillon après recuit à 1300 °C pendant 12 heures sous argon (en bleu), de  $B_4C$  commercial (en rouge) et du carbone vitreux (en noir).

L'étude de la structure locale peut être approfondie par RMN solide du  $^{11}B$ . Une bande large est observée à -6 ppm, c'est-à-dire entre le carbure de bore commercial (-4 ppm) et les nanoparticules de bore amorphes synthétisées au chapitre I (-10 ppm). Ce signal pourrait être la superposition d'un pic de la composante amorphe n'ayant pas encore cristallisé ainsi que du carbure de bore cristallin. Un pic fin supplémentaire aux alentours de 16 ppm peut être attribué à la présence de liaisons B-O en surface des particules. Les spectres avant et après recuit étant très différents, l'environnement local du bore est fortement modifié lors du recuit, en accord avec la diffraction des rayons X (Figure IV.14 et Figure IV.15).



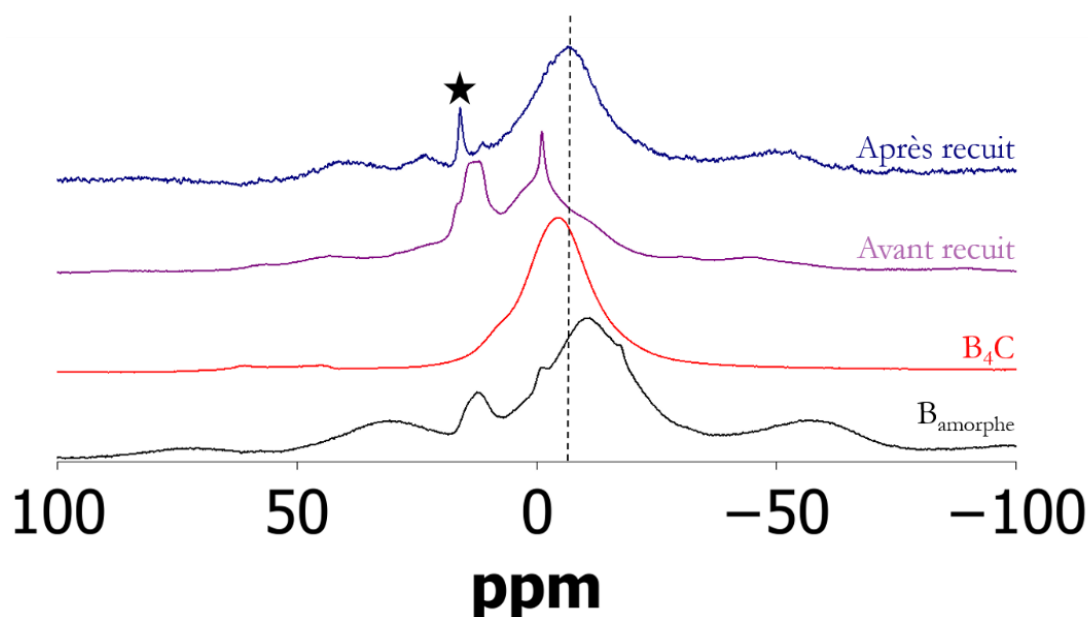


Figure IV.19. Spectres RMN de l'échantillon après recuit à 1300 °C pendant 12 heures sous argon (en bleu), avant recuit (en violet), de B<sub>4</sub>C commercial (en rouge) et des nanoparticules de bore amorphe (en noir).

Afin d'obtenir une cristallisation complète, un test de recuit à 1800 °C pendant 12 heures en creuset nitrure de bore a été réalisé à l'Institut des céramiques de Limoges. Bien que la DRX semble montrer une meilleure cristallinité pour le carbure de bore (plus de pics visibles), une cristallisation d'hexaborure de calcium CaB<sub>6</sub> empêche d'aller plus loin dans l'interprétation de cette expérience. La présence de calcium est attribuée à une contamination du creuset (Cf. Chapitre III).

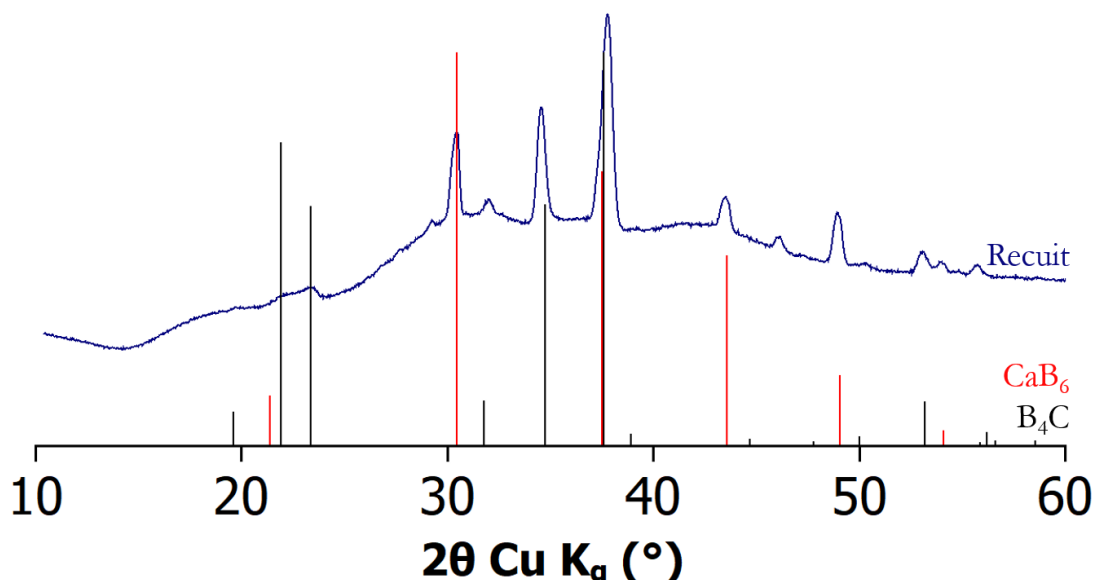


Figure IV.20. Diagramme de DRX des nanoparticules obtenues par décomposition de NaBH<sub>4</sub> et du polybutadiène dans NaI à 900 °C pendant 2h, lavées au méthanol et séchées à 150 °C pendant 24 heures sous vide, puis chauffées à 1800 °C pendant 12h sous argon (en bleu). Les diagrammes de B<sub>4</sub>C (ICSD8030, en noir) et celui de CaB<sub>6</sub> (ICSD79605) sont donnés à titre de référence.

Les nanoparticules de carbure de bore amorphe cristallisent donc sous forme d'une structure de type B<sub>4</sub>C après recuit. Malheureusement, les hautes températures employées ne permettent pas de conserver la nanostructure initiale du précurseur. Il serait donc intéressant de

## II.2. Cristallisation à hautes températures

cristalliser ces particules sous pression pour non seulement conserver la nanostructure mais aussi visiter une dimension supplémentaire de l'espace des phases. C'est ce point qui est exploré ci-dessous.

### Bilan :

- Les particules synthétisées sont des précurseurs idéaux de carbures de bore cristallin pour une recristallisation à haute température.
- Un recuit à 1300 °C pendant 12 heures n'est pas suffisant pour atteindre une cristallisation complète des particules initiales en carbure de bore de structure B<sub>4</sub>C.

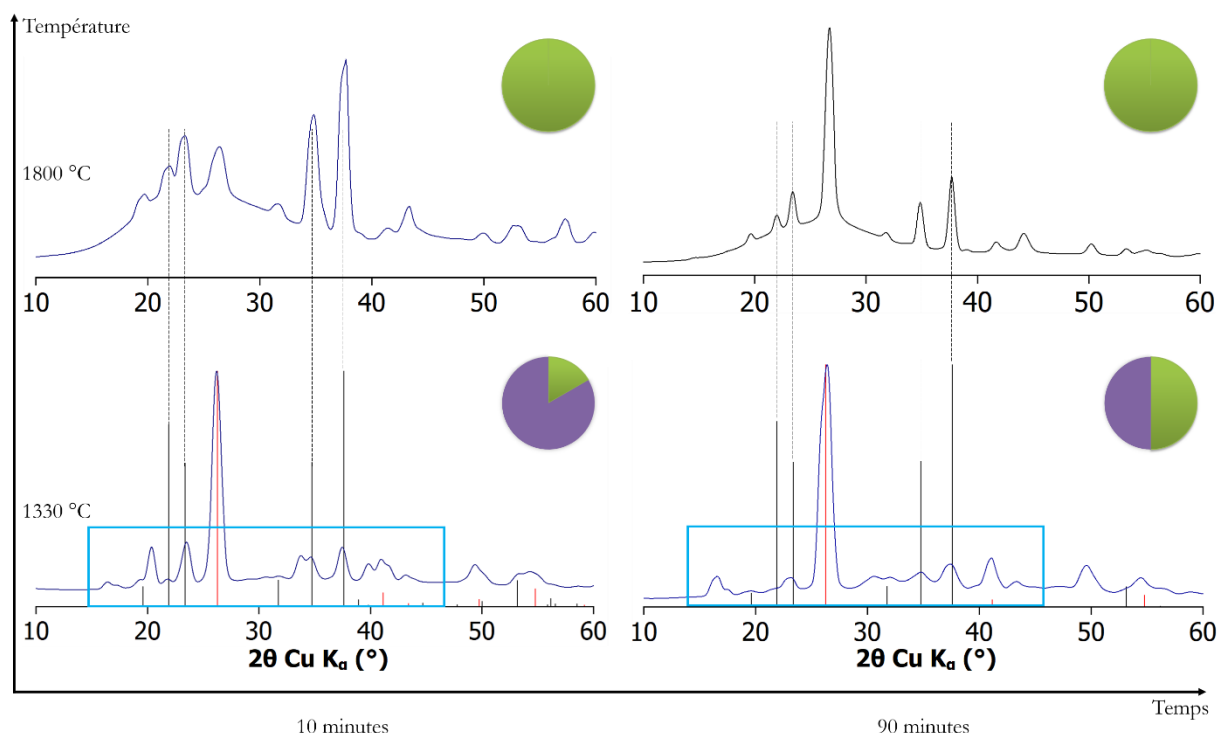
### II.2.1. Cristallisation sous pression

#### II.2.1.A. Diagramme de spéciation à 5 GPa

En raison de la nanostructure du précurseur de carbure de bore utilisé, appliquer des pressions élevées pourrait s'avérer extrêmement intéressant. En effet, la cristallisation sous pression pourrait mener à des phases métastables si jamais l'énergie de surface s'avérait prépondérante à cette échelle. En cas de nanostructuration d'une phase de structure « classique » B<sub>4</sub>C, la dureté de l'échantillon pourrait aussi s'en trouver améliorée.

Des premières synthèses en presse Paris-Edimbourg à une pression de 5 GPa ont été menées afin d'étudier la cristallisation des nanoparticules sous pression. Deux températures et deux temps de chauffage ont été choisis par analogie avec le chapitre I. Les échantillons sont chauffés à 1330 et 1800 °C pendant 10 ou 90 minutes. La rampe de chauffage est fixée à 8 minutes pour toutes les expériences. Les diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons obtenus sont présentés à la Figure IV.21. Sur tous les diagrammes, du nitrure de bore hexagonal provenant de l'assemblage haute pression est présent. Pour les deux échantillons chauffés à 1800 °C, que ce soit pendant 10 ou 90 minutes, une unique phase est présente, isostructurale de B<sub>4</sub>C. Un carbure de bore de type B<sub>4</sub>C est donc obtenu. A 1330 °C en revanche, l'évolution du système est plus compliquée. Après 10 minutes de chauffage, les nanoparticules cristallisent dans une ou plusieurs phases non référencées. En augmentant le temps de chauffage à 90 minutes, ces phases disparaissent au profit d'un carbure de bore de type B<sub>4</sub>C. L'évolution des phases présentes est représentée de manière simplifiée et uniquement qualitative par des zones violette (phases inconnues) et verte (phase isostructurale de B<sub>4</sub>C) à côté des diagrammes de DRX à la Figure IV.21.

## II.2. Cristallisation à hautes températures



**Figure IV.21. Diagramme de DRX des nanoparticules obtenues par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans NaI à 900 °C pendant 2h, lavées au méthanol et séchées à 150 °C pendant 24 heures sous vide, puis chauffées à 1330 et 1800 °C pendant 10 et 90 minutes à 5 GPa. Le diagramme de  $\text{B}_4\text{C}$  (ICSD8030, en noir) et de h-BN (ICSD240996) sont donnés à titre de référence. La présence des différentes phases est représentée de manière schématique par des zones violette (phases inconnues) et verte (phase isostructurale de  $\text{B}_4\text{C}$ ).**

Pour plus de clarté, les encarts bleus des diagrammes à 1330 °C sont retracés à la Figure IV.22. On voit clairement après 90 minutes de chauffage apparaître les pics de diffraction caractéristiques de la structure  $\text{B}_4\text{C}$ . En revanche, ces pics sont totalement absents après uniquement 10 minutes de chauffage. Les pics de diffraction présents après 10 minutes de chauffage à 1330 °C n'ont pas pu être indexés sur une phase connue dans la littérature.

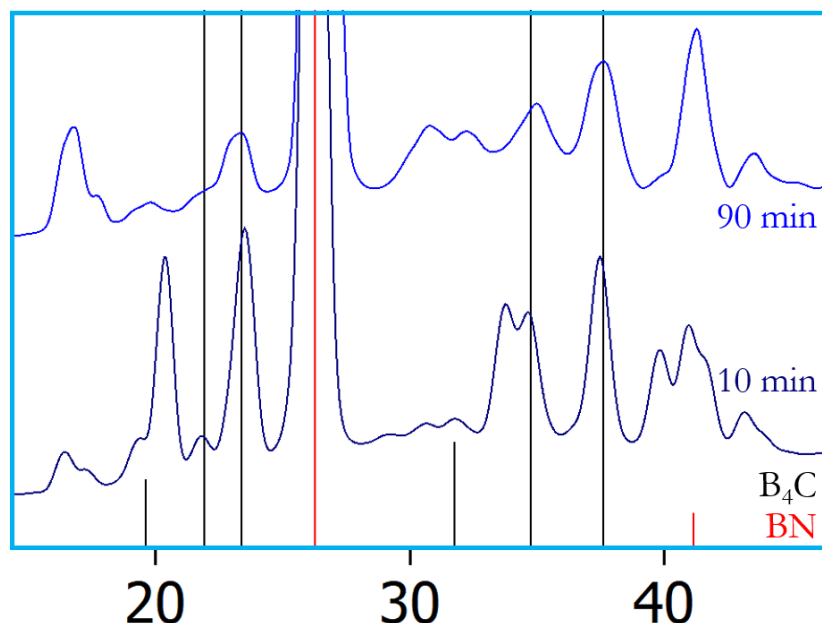


Figure IV.22. Zoom sur l'encart des diagrammes de DRX des nanoparticules obtenues par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans  $\text{NaI}$  à  $900^\circ\text{C}$  pendant 2h, lavées au méthanol et séchées à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous vide, puis chauffées à  $1330^\circ\text{C}$  pendant 10 et 90 minutes à 5 GPa. Les diagrammes de  $\text{B}_4\text{C}$  (ICSD8030, en noir) et de BN (ICSD240996) sont donnés à titre de référence.

Revenons sur l'expérience de chauffage à  $1800^\circ\text{C}$  pendant 90 minutes. Une phase isostructurale de  $\text{B}_4\text{C}$  est obtenue sans présence d'autre phase cristalline notamment graphite ou diamant (Figure IV.23). Le précurseur initial ayant une formule  $\text{B}_2\text{C}_1$ , ce carbure de bore a une composition de 33 % en carbone. Si aucune phase secondaire amorphe n'est observée lors de futures expériences de microscopie électronique en transmission, cette composition serait la plus riche référencée dans la littérature pour une structure carbure de bore classique.

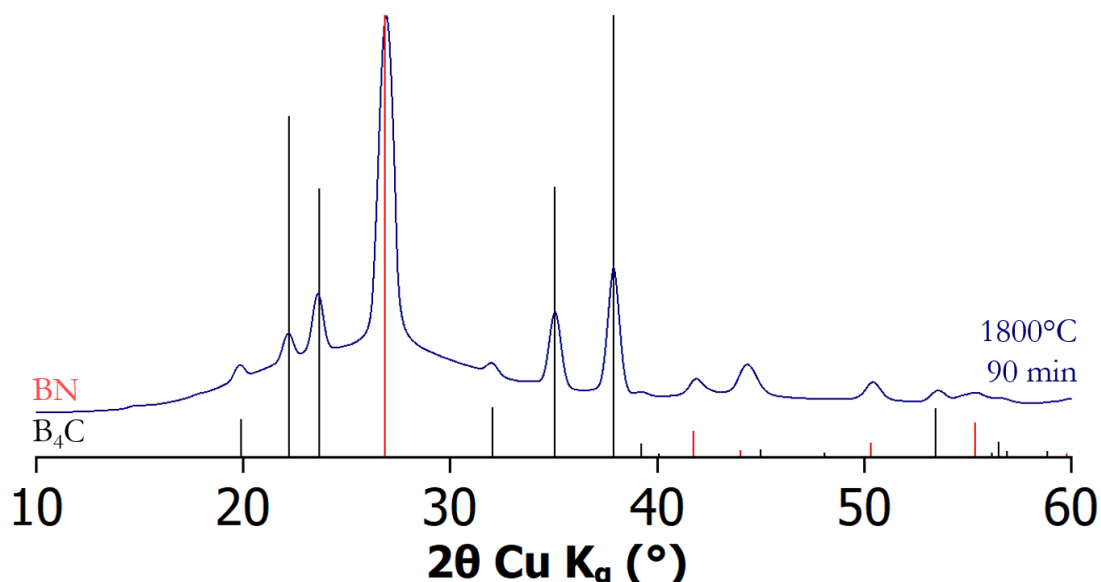
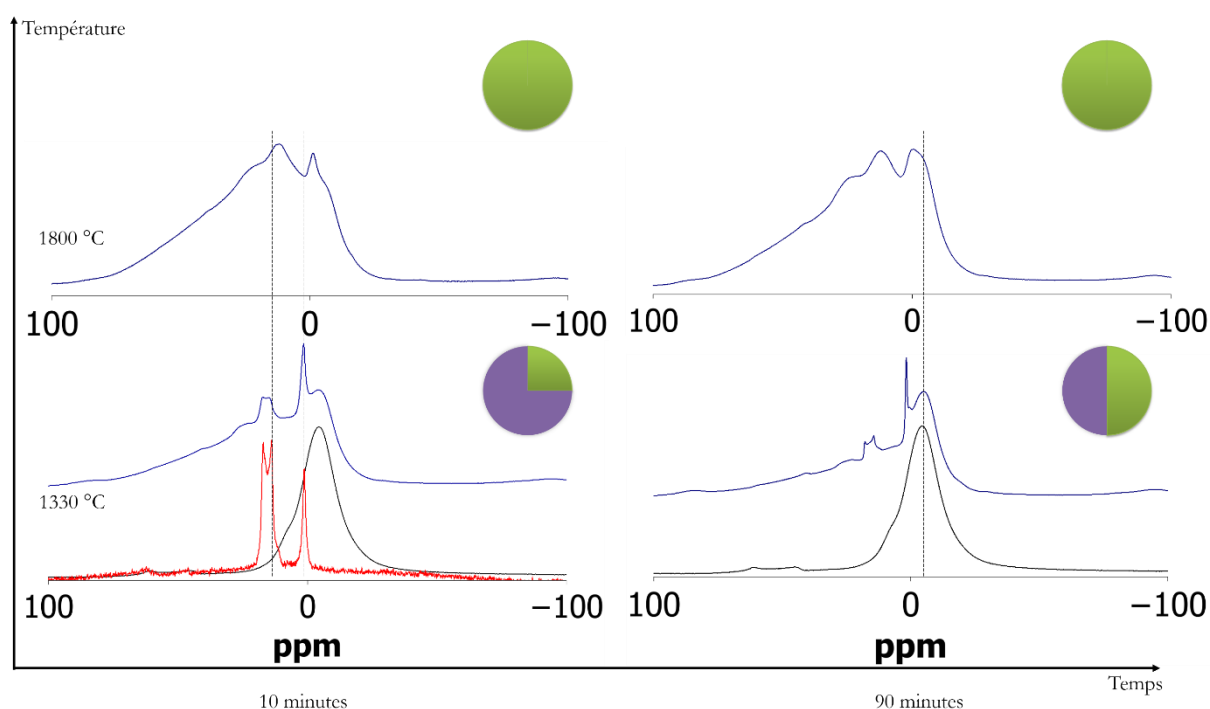


Figure IV.23. Diagramme de DRX des nanoparticules obtenues par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans  $\text{NaI}$  à  $900^\circ\text{C}$  pendant 2h, lavées au méthanol et séchées à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous vide, puis chauffées à  $1800^\circ\text{C}$  pendant 90 minutes à 5 GPa. Les diagrammes de  $\text{B}_4\text{C}$  (ICSD8030, en noir) et de h-BN (ICSD240996, en rouge) sont donnés à titre de référence.

## II.2. Cristallisation à hautes températures

Les spectres RMN  $^{11}\text{B}$  des mêmes échantillons sont présentés à la Figure IV.24. On retrouve à nouveau deux échantillons semblables pour les expériences de chauffage à 1800 °C faisant apparaître en plus du h-BN provenant de l'assemblage haute pression un signal caractéristique de  $\text{B}_4\text{C}$  à -4 ppm. Un pic très large aux alentours de 10 ppm pourrait être la signature d'un composé amorphe. Ce déplacement chimique ne correspond pas au déplacement chimique d'un film de carbure de bore amorphe référencé dans la littérature à 0 ppm<sup>66</sup>. À 1330 °C, on a aussi deux échantillons semblables faisant apparaître plus clairement qu'en DRX la contribution d'une phase isostructurale de  $\text{B}_4\text{C}$  à -4 ppm. Des pics ayant le même déplacement chimique que le bore oxydé en environnement trigonal et tétragonal à respectivement 2 et 18 ppm sont aussi présents mais aucune phase d'oxyde de bore contenant ou non du sodium n'a pu être indexée en DRX. Ces pics peuvent être attribués à la présence de liaisons B-O en surface des particules.



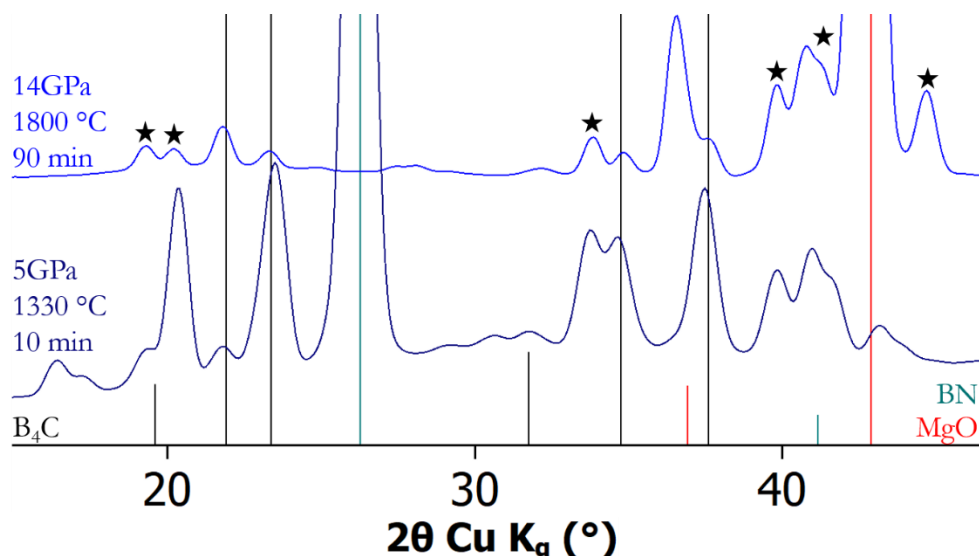
**Figure IV.24. Spectres RMN solide  $^{11}\text{B}$  des nanoparticules obtenues par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans  $\text{NaI}$  à 900 °C pendant 2h, lavées au méthanol et séchées à 150 °C pendant 24 heures sous vide, puis chauffées à 1330 et 1800 °C pendant 10 et 90 minutes à 5 GPa. Les spectres RMN de  $\text{B}_4\text{C}$  et de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  sont respectivement en noir et rouge. La présence des différentes phases est représentée de manière schématique par des zones violette (phases inconnues) et verte (phase isostructurale de  $\text{B}_4\text{C}$ ).**

Lors du traitement sous pression des nanoparticules de carbure de bore amorphes, on a cristallisation à « basse température » (1330 °C) d'une phase intermédiaire non référencée dans la littérature. Pour les nanoparticules de bore, dans les mêmes conditions, un borane avait été obtenu et mélangé à une autre phase (Chapitre I, les pics RMN de cette autre phase étant différents de ceux observés ici dans le cas des carbures). Ce borane avait pu être obtenu pur et isolé à 14 GPa à 1800 °C. Une expérience à 14 GPa au Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand a donc été réalisée dans ce sens afin d'isoler la phase intermédiaire dans la cristallisation du carbure.

### II.2.1.B. Expérience à 14 GPa

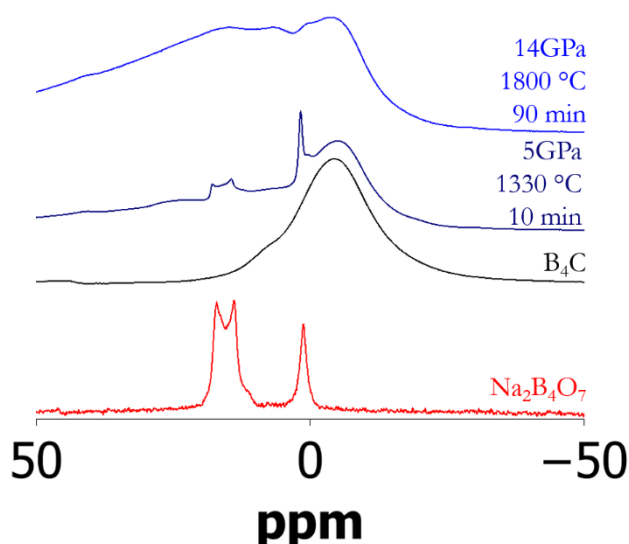
Au LMV, une expérience en presse multi-enclumes a été réalisée avec le même précurseur de carbure de bore amorphe que celui utilisé pour tracer le diagramme de spéciation dans la partie

précédente. Les nanoparticules ont été chauffées à 1800 °C pendant 90 minutes sous 14 GPa de pression. Le diagramme de DRX est présenté à la Figure IV.25. En plus de l'oxyde de magnésium, on retrouve bien la même structure cristallographique qu'à 5 GPa. Cette phase intermédiaire semble en proportion plus importante d'après la DRX que dans l'expérience à 5 GPa.



**Figure IV.25.** Diagrammes de DRX des nanoparticules obtenues par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans  $\text{NaI}$  à 900 °C pendant 2h, lavées au méthanol et séchées à 150 °C pendant 24 heures sous vide, puis chauffées à 1800 °C pendant 90 minutes à 14 GPa. Les diagrammes de  $\text{B}_4\text{C}$  (ICSD8030, en noir), de h-BN (ICSD240996, en vert) et de  $\text{MgO}$  (ICSD9863, en rouge) sont donnés à titre de référence. Les pics non indexés sont référencés par une étoile.

La RMN solide du  $^{11}\text{B}$  montre des spectres bien différents entre ces deux expériences. A 14 GPa, un pic large signale la présence de  $\text{B}_4\text{C}$  mais les pics fins semblables aux pics de bore oxydé ne sont pas définis comme dans l'expérience à 5 GPa. A nouveau, un pic très large est observé vers 10 ppm qui pourrait être la signature d'un composé amorphe.



**Figure IV.26.** Spectres de RMN solide du  $^{11}\text{B}$  des nanoparticules obtenues par décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans  $\text{NaI}$  à 900 °C pendant 2h, lavées au méthanol et séchées à 150 °C pendant 24 heures sous vide, puis chauffées à 1800 °C

**pendant 90 minutes à 14 GPa et à 1330 °C pendant 10 minutes à 5 GPa. Les spectres de  $B_4C$  et  $Na_2B_4O_7$  sont respectivement en noir et rouge.**

On retrouve à très haute pression, 14 GPa, la même phase qu'à 5 GPa mais après un chauffage à plus haute température et plus long. Ce comportement est similaire que celui des nanoparticules de bore amorphe étudiées au chapitre I : la pression ralentit la transformation et permet de « tremper » une phase intermédiaire. En revanche, l'obtention de la phase intermédiaire pure n'a pas pu être réalisée. Des expériences complémentaires de chauffage à plus basse température et en variant le temps de chauffage à 14 GPa pourraient sans doute mener à l'isolation de cette phase. Des expériences *in situ* en synchrotron seraient sans doute nécessaires pour identifier les conditions idéales.

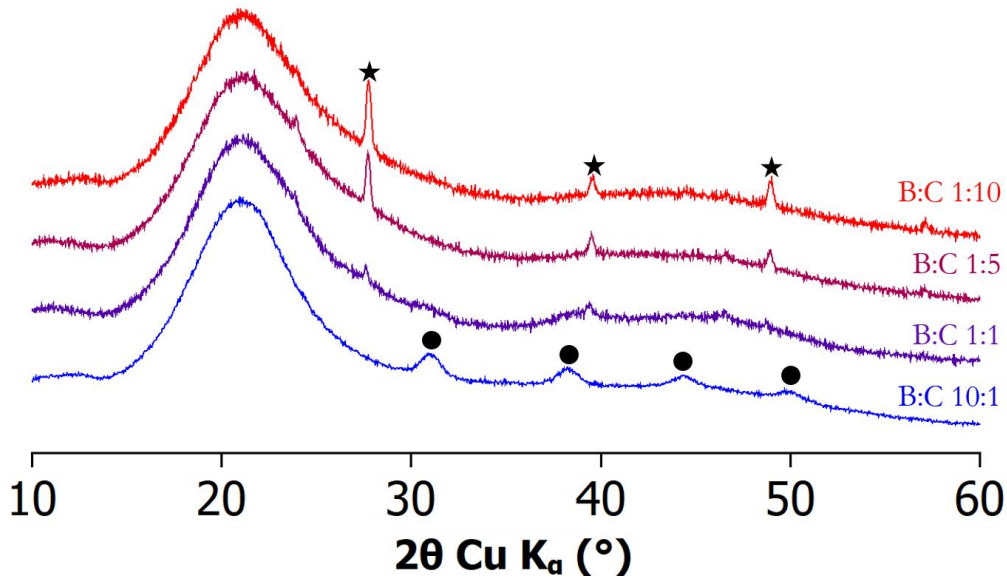
### Bilan :

- Un diagramme de spéciation à 5 GPa a été tracé : deux phases sont présentes, une inconnue observée à relativement basse température et l'autre isostructurale de  $B_4C$  et isolée à haute température.
- A 1800 °C après 90 minutes de chauffage à 5 GPa, un carbure de bore est obtenu. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour déterminer s'il y a présence d'une phase amorphe supplémentaire au sein de l'échantillon.
- A 14 GPa, la phase inconnue est retrouvée. Son obtention pure pourrait être possible en jouant sur les conditions expérimentales.

## III. Vers la synthèse de carbures de bore de compositions variées

### III.1. Synthèse de carbures de bore amorphes de compositions variées

Après avoir étudié la synthèse et la cristallisation d'un carbure de bore amorphe de ratio B:C fixé à 1:1 d'après le ratio entre les réactifs et mesuré à 2:1 expérimentalement, il semble intéressant de chercher des carbures de bore de compositions variées. En effet, dans l'introduction nous avons vu que des phases de carbures de bore de structure diamant de compositions variées ont été obtenues à partir de précurseurs graphitiques de compositions variées. Bien que travaillant à plus basse pression que dans la littérature (5 GPa au lieu de 20 GPa), l'originalité de notre précurseur pourrait mener à la cristallisation de telles phases pour peu que la composition du précurseur amorphe coïncide avec le domaine d'obtention de la structure de type diamant (Figure IV.8).

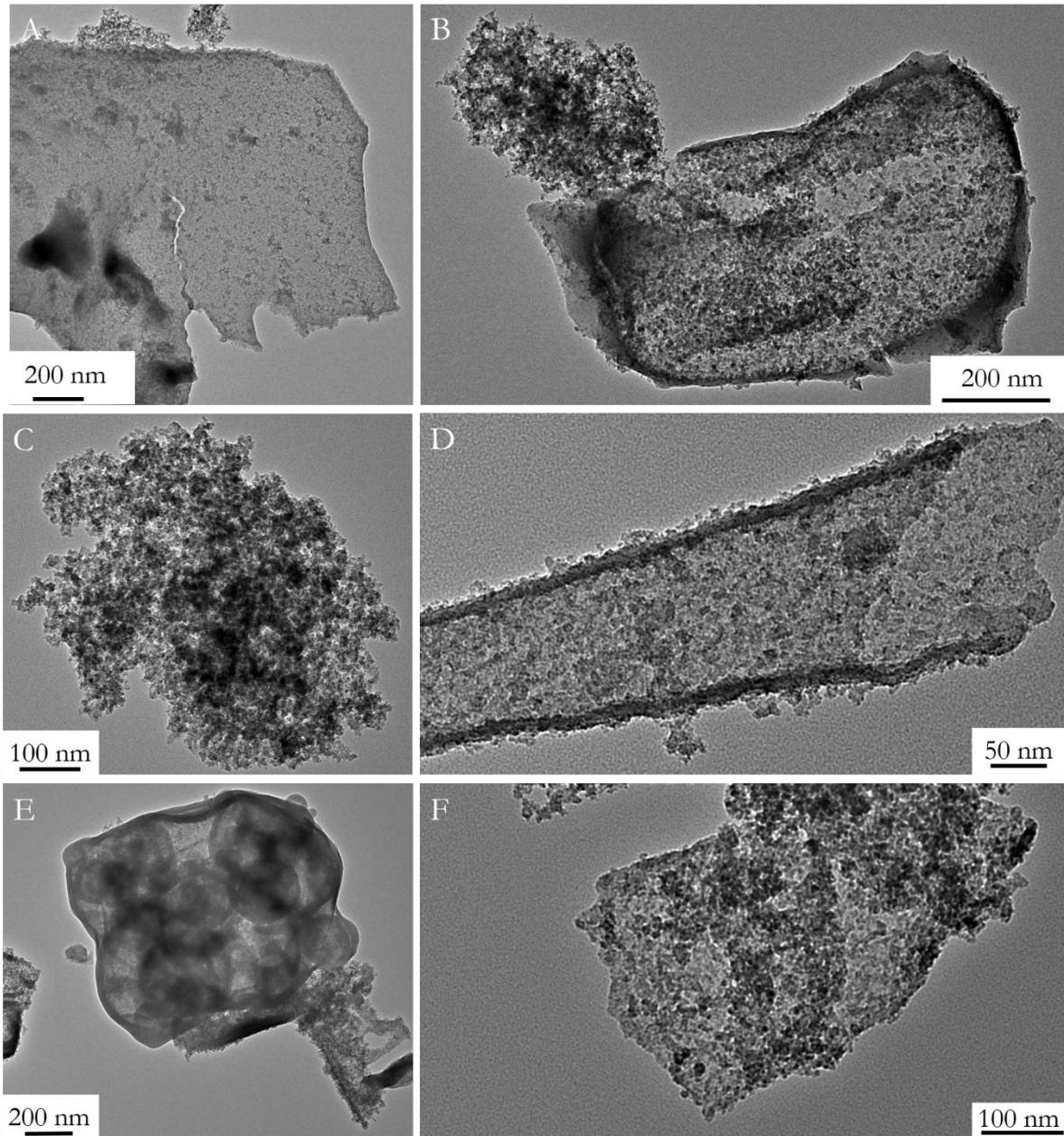


**Figure IV.27.** Diagrammes de DRX des poudres obtenues avec une quantité variable de polybutadiène (les ratios indiqués correspondent aux ratios entre réactifs), lavés au méthanol et séchés à 150 °C sous vide pendant 24 heures.  $\text{NaB}_5\text{C}$  et  $\text{NaI}$  sont indexés respectivement par des disques et des étoiles.

La synthèse de carbures de bore amorphes en sels fondus a donc été entreprise. La même synthèse que dans la partie II a été mise en œuvre mais cette fois avec des quantités variables de polybutadiène. Trois nouveaux ratios des sources B:C ont été choisis : 10:1, 1:5 et 1:10 afin d'atteindre des compositions très en dehors de la solution solide carbure de bore de type  $\text{B}_4\text{C}$  déjà existante (Figure IV.2). Les diagrammes de DRX sont présentés à la Figure IV.27. Dans le cas des matériaux riches en carbone, le seul composé cristallin présent est l'iodure de sodium utilisé comme solvant de synthèse. En revanche, pour la synthèse riche en bore, le borocarbure de sodium  $\text{NaB}_5\text{C}$  est observé par DRX et aucune trace de  $\text{NaI}$  n'est présente. Malgré des lavages conséquents,  $\text{NaI}$  n'a pu être retiré des échantillons à haute teneur en carbone. Il pourrait être emprisonné dans une porosité fermée.

Les images TEM des solides les plus riches en carbone montrent la présence de feuillets caractéristiques des solides graphitiques en plus des nanoparticules (Figure IV.28). Dans ces conditions, il est difficile de savoir s'il y a ségrégation de phase complète entre le bore et le carbone





**Figure IV.28.** Images TEM des synthèses à différents ratios entre réactifs B:C, lavés au méthanol et séchés à 150 °C pendant 24 heures sous vide.

**(A) et (B) :** Ratio 1:10, des feuillets chargés en nanoparticules sont observés.

**(C), (D), (E) et (F) :** Ratio 1:5, on observe un mélange de nanoparticules seules et des feuillets chargés de nanoparticules.

La composition chimique mesurée des échantillons est détaillée au Tableau 2. L'analyse XPS montre que le taux de carbone augmente bien avec la quantité de polybutadiène mais les nanoparticules de bore amorphe synthétisées dans les mêmes conditions montrent elles aussi du carbone (Figure IV.29). Cette mesure met donc l'accent sur la difficulté d'évaluer de façon quantitative la composition de ces matériaux et donne une bonne idée de l'incertitude (au moins 10 %) de la mesure du ratio B:C.

**Tableau 2 Composition des particules de carbure de bore mesurée par XPS**

Ratio B:C introduit	Ratio B:C XPS	EELS	XPS
1:0	1:0,2	B <sub>85</sub> C <sub>15</sub>	Na <sub>6</sub> B <sub>79</sub> C <sub>15</sub>
1:10	1:0,1	B <sub>72</sub> C <sub>28</sub>	Na <sub>5</sub> B <sub>82</sub> C <sub>12</sub>
1:1	1:0,5	B <sub>70</sub> C <sub>30</sub>	Na <sub>8</sub> B <sub>63</sub> C <sub>29</sub>
1:5	1:0,8	-	Na <sub>6</sub> B <sub>53</sub> C <sub>43</sub>
1:10	1:2,7	?	Na <sub>6</sub> B <sub>26</sub> C <sub>71</sub>

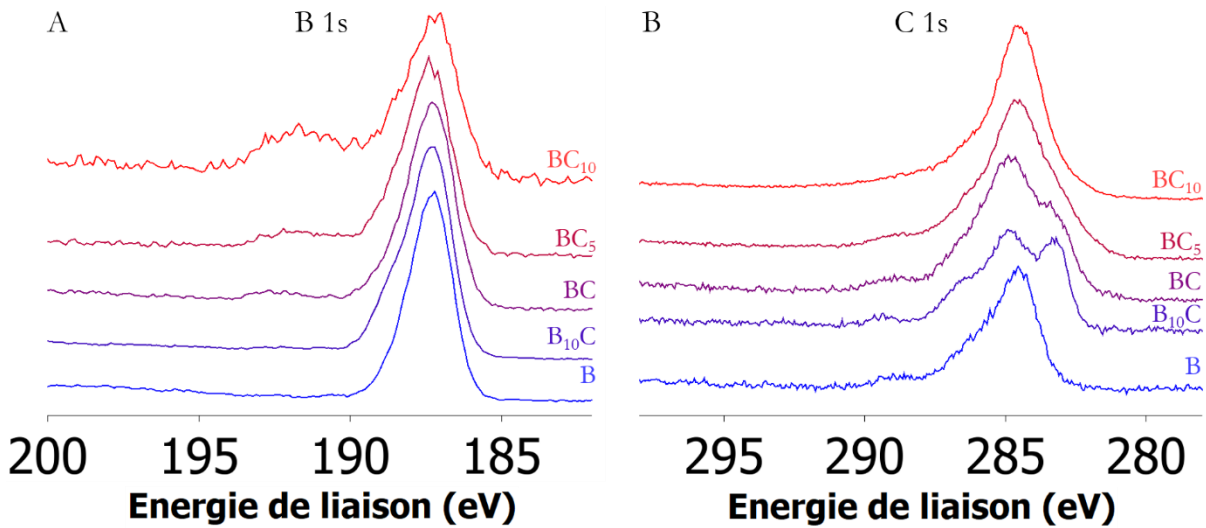


Figure IV.29. Spectre XPS des différents ratios entre réactifs B:C, lavés au méthanol et séchés à 150 °C sous vide pendant 24 heures.  
(A) : Région B 1s. (B) : Région C 1s.

L'EELS permet de mesurer une composition à l'échelle nanométrique. Pour les synthèses les plus riches en carbone, il y a une différence de composition entre des nanoparticules sur feuillets (environ 80 % de bore pour 20 % de carbone) et celles supportées (environ 20 % de bore pour 80 % de carbone), qui semble montrer une ségrégation de phase entre nanoparticules riches en bore et des feuillets riches en carbone (Figure IV.30).

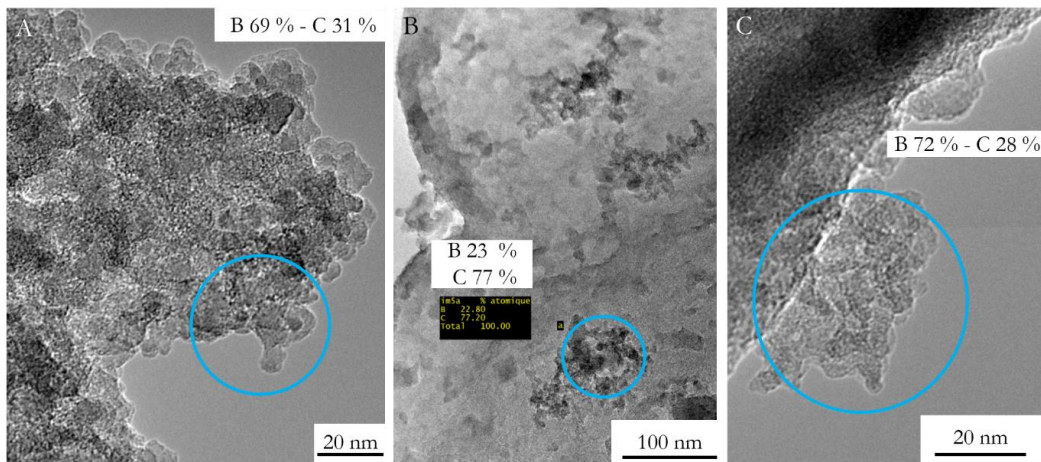


Figure IV.30. Images TEM des différents ratios entre réactifs B:C lavés au méthanol et séchés sous vide sur lesquelles ont été réalisées l'EELS (zone entourée en bleu). (A) : Ratio 1:1. (B) et (C) : Ratio 1:10 ; on peut observer des particules libres ou supportées sur feuillets.

### III.1. Synthèse de carbures de bore amorphes de compositions variées

La spectroscopie Raman confirme la présence de plans graphitiques pour les compositions riches en carbone (Figure IV.31).

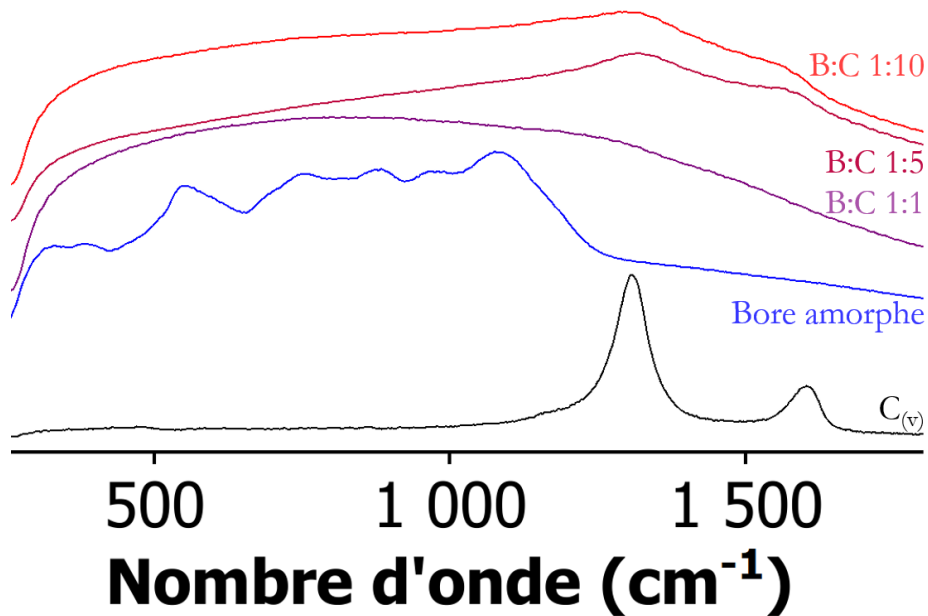


Figure IV.31. Spectroscopie Raman des poudres issues des synthèses avec une quantité variable de polybutadiène, lavées au méthanol et séchées sous vide à 150 °C pendant 24 heures.

L'étude de la structure locale peut être approfondie par RMN solide du  $^{11}\text{B}$ . Les spectres RMN des différents ratios sont présentés à la 32. Deux pics caractéristiques de la structure  $\text{NaB}_5\text{C}$  sont présents à -1 et 13 ppm, montrant du bore en environnement octaédrique carboné ( $\text{B}_5\text{C}$ ) en accord avec l'observation de  $\text{NaB}_5\text{C}$  à faible taux de carbone (Figure IV.27). Un pic très large est aussi observé dont le maximum se décale vers les déplacements positifs avec l'augmentation du taux de carbone au sein du matériau.

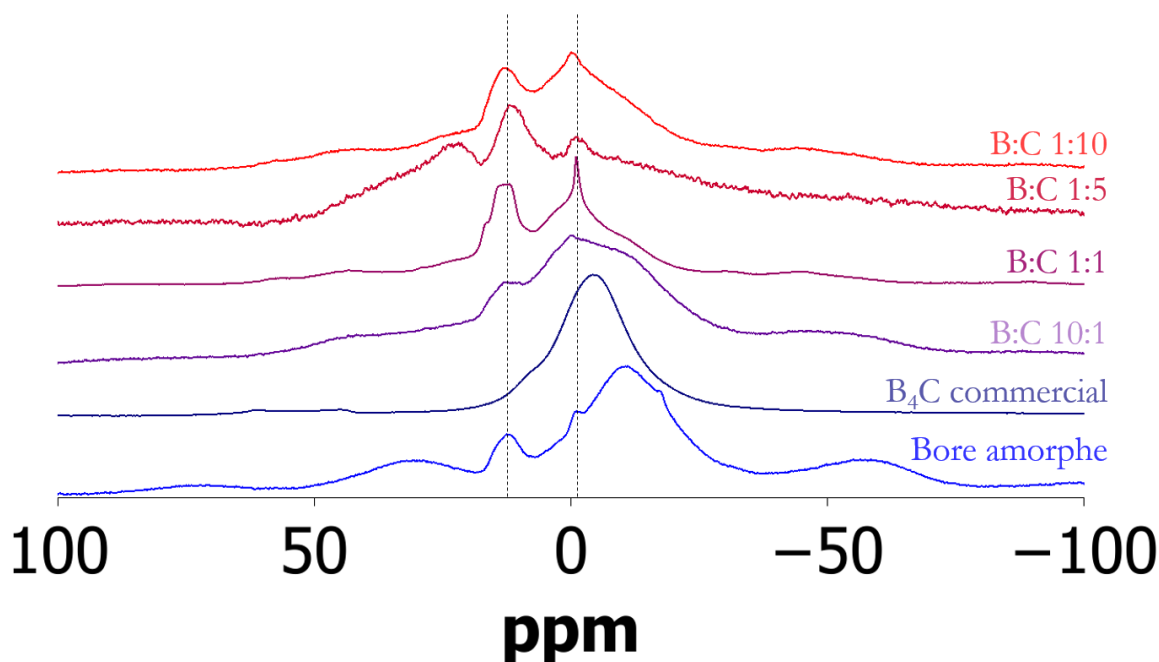


Figure IV.32. Spectres RMN solide  $^{11}\text{B}$  des poudres issues des synthèses avec une quantité variable de polybutadiène, lavées au méthanol et séchées sous vide à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures.

La variation de la quantité de polybutadiène permet de faire varier la quantité de carbone au sein des matériaux synthétisés en sels fondus. Pour des taux de carbone initiaux supérieurs à 50 % atomique, il y a apparition de feuillets graphitiques en plus des nanoparticules observées. Pour l'instant, rien ne permet d'affirmer que ces feuillets sont dopés au bore. Les nanoparticules obtenues pour un taux de carbone initial inférieur à 50 % atomique présentent des taux de carbone variant en fonction de la quantité de carbone initiale.

#### Bilan :

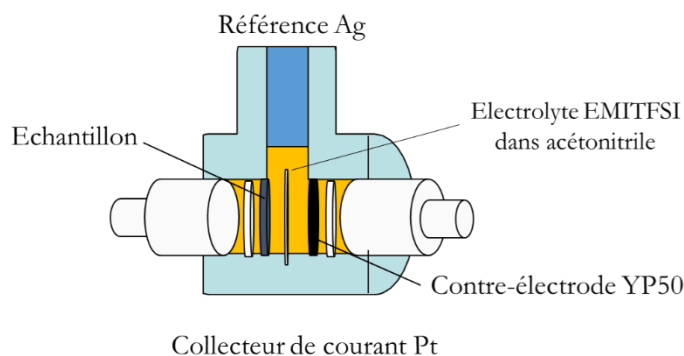
- Des synthèses avec différentes proportions en réactifs  $\text{NaBH}_4$ ;polybutadiène permettent de faire varier la teneur en carbone dans le produit amorphe.
- Il y a apparition de feuillets graphitiques et donc ségrégation de phase à taux de carbone élevé.

### III.2. Utilisation comme supercondensateurs

Récemment, les carbones poreux ont attiré l'attention dans le domaine des supercondensateurs<sup>67,68</sup>. Les matériaux riches en carbone présentant des plans graphitiques et des surfaces spécifiques élevées pourraient présenter des propriétés intéressantes dans le domaine. Une collaboration avec le Centre Universitaire de recherche de d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) à Toulouse avec Patrice Simon permet d'évaluer ces propriétés.

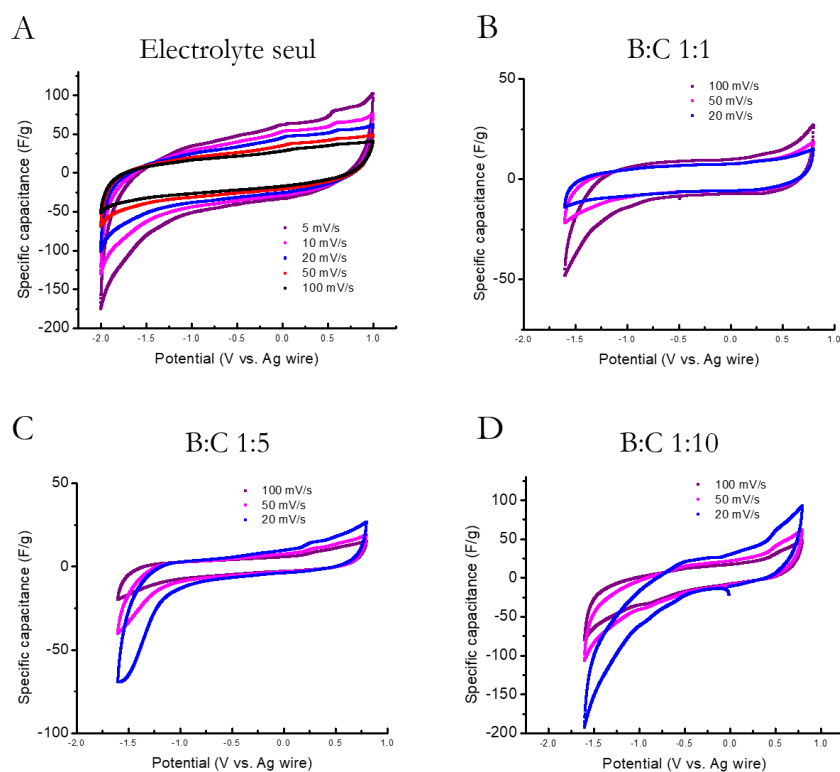
Les ratios B:C testés sont les ratios 1:1, 1:5 et 1:10 (ratios entre réactifs). La cellule utilisée pour les mesures électrochimiques est présentée à la 33. La concentration en électrolyte est fixée à  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et la capacité spécifique en  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$  est mesurée pour différentes vitesses de balayage en potentiel : 20, 50 et  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### III.2. Utilisation comme supercondensateurs



**Figure IV.33. Cellule de mesure électrochimique. L'électrolyte EMITFSI utilisé est le 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.**

Les résultats des mesures électrochimiques sont tracés à la Figure IV.34. L'électrolyte seul présente une capacité massique comprise entre 50 et 100  $F \cdot g^{-1}$  pour des vitesses de balayages allant de 20 à 100  $mV \cdot s^{-1}$ . Pour tous les composés mesurés, la capacité massique ne dépasse pas cette valeur seuil. À vitesse de balayage fixe, on peut remarquer une augmentation de la capacité massique avec l'augmentation de la quantité de carbone au sein du matériau. Ces différents matériaux ne sont donc pas performants pour une application en tant que supercondensateurs. Une explication possible est la diminution de la conductivité avec l'augmentation de la teneur en bore au sein des matériaux.



**Figure IV.34. Courbes de cyclage pour différentes vitesses de balayages et différents matériaux avec des proportions variées en réactifs. (A) : Electrolyte seul. (B) : Ratio B:C 1:1. (C) : Ratio B:C 1:5. (D) : Ratio B:C 1:10.**

### III.3. Cristallisation à hautes températures

#### III.3.1. Recuits à pression ambiante

Les matériaux décrits plus hauts présentent une ségrégation de phase qui conduit à une hétérostructure. Celle-ci pourrait avoir un effet sur les phénomènes de cristallisation notamment pour les matériaux riches en carbone. Un recuit à 1300 °C pendant 12 heures sous atmosphère inerte d'argon a été réalisé en creuset en alumine (Figure IV.35). Pour les faibles ratios B:C, le système cristallise en une phase de type carbure de bore  $B_4C$ . Pour un ratio 1:5, le système semble cristalliser dans une phase  $Al_5BO_9$ , une structure de type mullite. L'oxygène du creuset réagit donc à ces températures avec le bore provenant des nanoparticules. Enfin, pour le ratio B:C le plus élevé, une phase amorphe est obtenue. La présence d'un fort taux de carbone peut empêcher une cristallisation de phases riches en carbone de type diamant ou graphite qui demande beaucoup d'énergie.

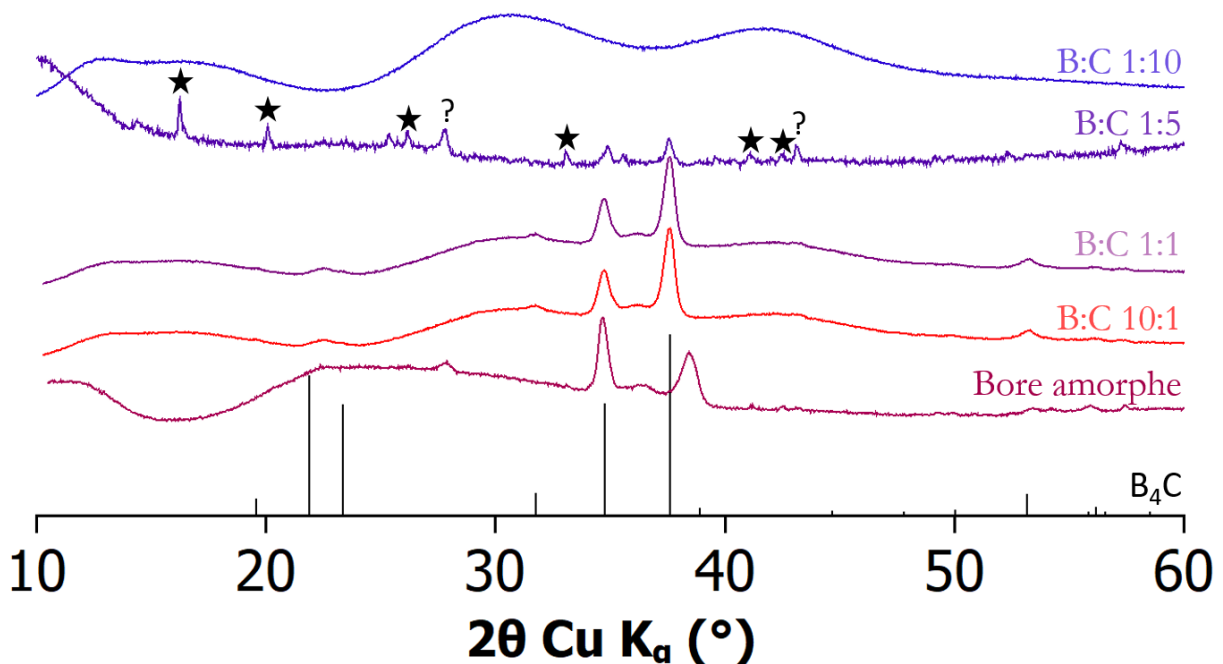


Figure IV.35. Recuit à 1300 °C pendant 12 heures des échantillons possédant différents ratios B:C entre réactifs, lavés au méthanol et séchés à 150 °C pendant 24 heures sous vide.

Un recuit à plus haute température (1800 °C) et en l'absence d'oxygène dans le creuset a été tenté à l'Institut de Recherche sur les Céramiques mais une contamination au calcium provenant du creuset utilisé a conduit à l'obtention de l'hexaborate de calcium  $CaB_6$ .

#### III.3.2. Recuits sous hautes pressions

La diffusion étant limitée sous hautes pressions, il peut y avoir cristallisation de deux phases différentes à partir des hétérostructures initiales. L'influence de la pression sur la cristallisation des particules amorphes a été questionnée à l'aide d'expériences en presse Paris-Edimbourg à 5 GPa. Afin de comparer la cristallisation des différentes particules, les produits de synthèses à différents ratios B:C initiaux ont été chauffés à 1800 °C pendant 90 minutes.

### III.3. Cristallisation à hautes températures

Les diagrammes de DRX ainsi que les spectres RMN de ces expériences sont présentés à la Figure IV.36. La première observation est que tous les traitements donnent des produits différents.

Le cas du ratio B:C 1:1 a été traité précédemment. Après 90 minutes de chauffage à 1800 °C, une seule phase cristalline de carbure de bore de structure  $B_4C$  est obtenue. Cette observation en DRX est confirmée par la RMN solide du  $^{11}B$  (pic à -4 ppm) bien que la présence de h-BN issu de l'assemblage haute pression complique l'interprétation des spectres. Pour le ratio en carbone le plus faible en carbone B:C 10:1, c'est de manière assez surprenante un composé graphitique qui est obtenu d'après la DRX. En effet, cet échantillon cristallise en carbure de bore à 1300 °C et pression ambiante tout comme le ratio 1:1 (Figure IV.35). Or à 1800 °C et à 5 GPa, on a obtention d'une phase qui semble graphitique pour un système *a priori* pauvre en carbone. On peut donc se poser la question de la nature de l'échantillon étudié (le four en graphite de l'assemblage haute pression a-t-il bien été séparé de l'échantillon récupéré ?). Ce résultat reste donc à confirmer.

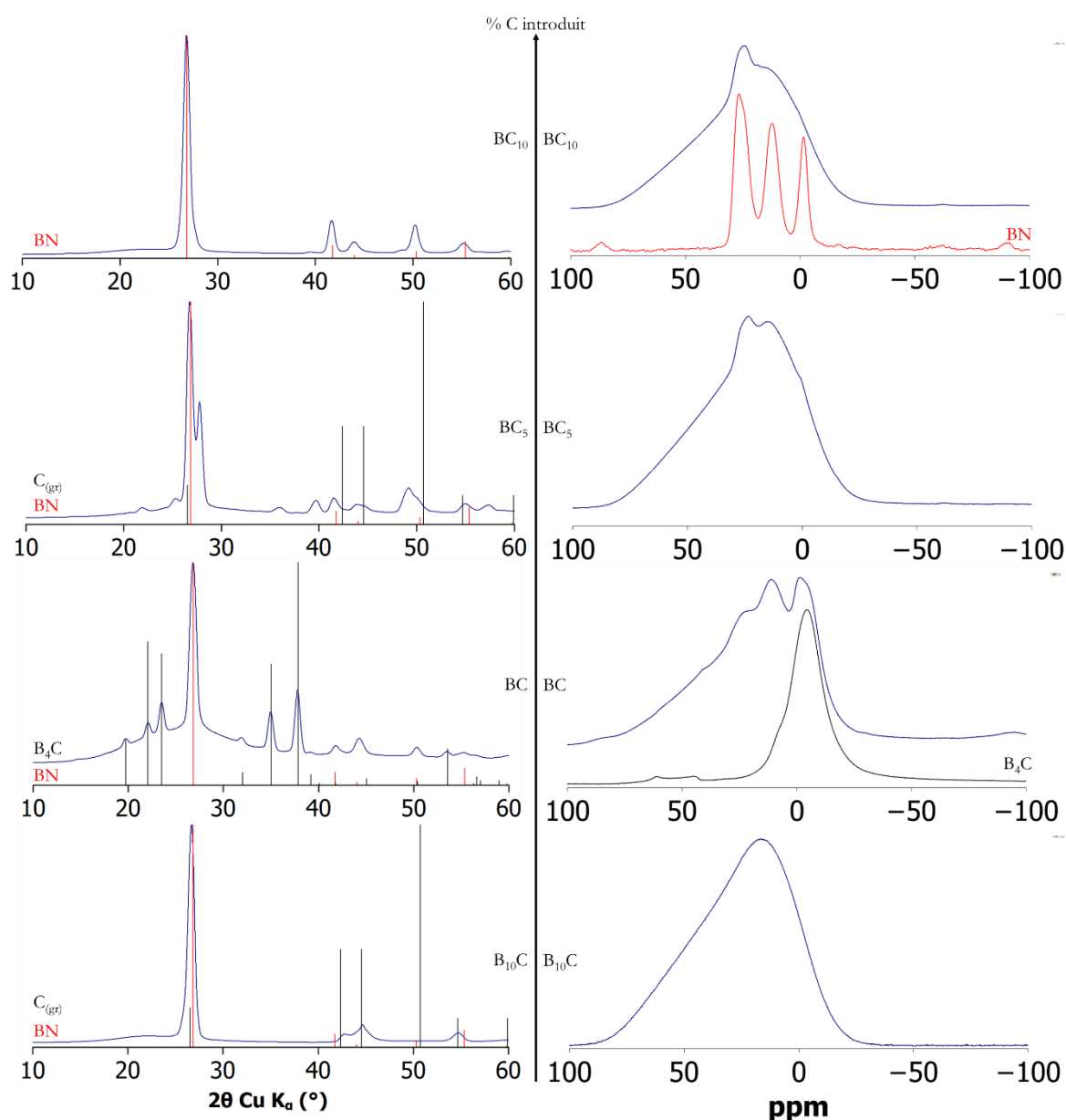
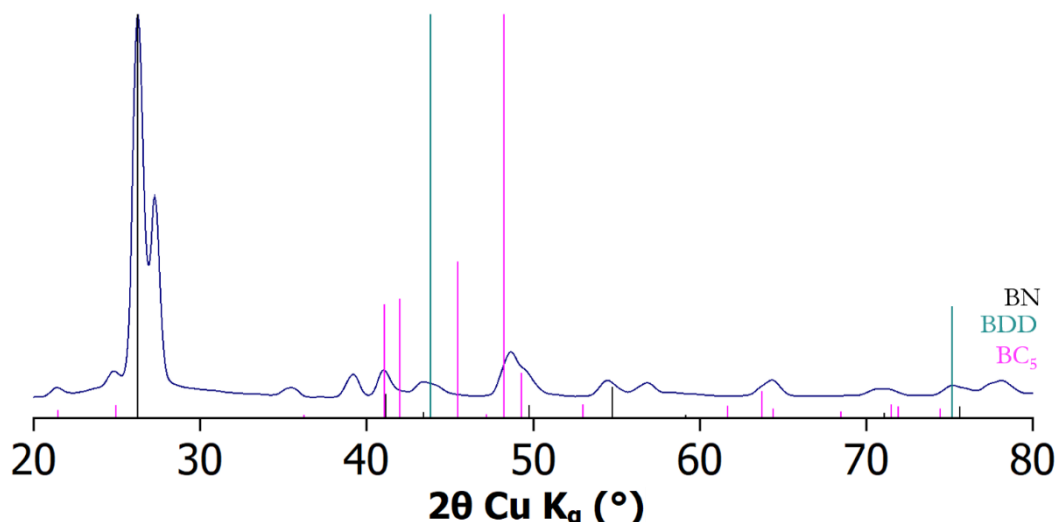


Figure IV.36. Diagrammes de DRX et spectre RMN solide du  $^{11}B$  des solides obtenus avec différents ratios initiaux B:C, lavés au méthanol et séchés à 150 °C sous vide pendant 24 heures puis chauffés à 1800 °C pendant 90 minutes à 5 GPa.

### III.3. Cristallisation à hautes températures

Pour les échantillons riches en carbone, l'absence de carbure de bore est la première chose à noter. Le ratio B:C 1:10 ne cristallise pas dans ces conditions : seul le nitrure de bore de l'assemblage est visible en DRX, observation qui semble confirmée par RMN  $^{11}\text{B}$ .

Pour le ratio B:C 1:5, l'apparition d'une phase cristalline présentant peu de pics de diffraction est observée (Figure IV.36 et Figure IV.37). Une interprétation possible du diagramme de DRX est la présence de plusieurs phases de carbures de bore métastables. Il pourrait y avoir présence d'une phase de structure diamant de composition  $\text{BC}_5$  (synthétisée à 24 GPa et 1930 °C expérimentalement) dont la structure a été récemment résolue dans la littérature<sup>59,69</sup> ainsi que d'une structure de type diamant dopé au bore (synthétisé expérimentalement à 9 et 20 GPa et à 2330 et 2430 °C respectivement)<sup>70</sup>. Ici les conditions sont beaucoup plus « douces » mais la nanostructure pourrait expliquer un changement de réactivité et l'obtention de ces phases métastables dans de telles conditions de température et de pression.



**Figure IV.37.** Diagramme de DRX du produit obtenu pour un ratio entre réactifs B:C 1:5, lavés au méthanol et séchés à 150 °C sous vide pendant 24 heures puis chauffé à 1800 °C pendant 90 minutes à 5 GPa. Les diagrammes de DRX de diamant dopé au bore (PDF 04-013-9932, en vert), de  $\text{BC}_5$  (PDF 01-078-4473, en rose) et du h-BN (ICSD240996, en noir) sont donnés à titre de référence.

Enfin, une unique expérience de cristallisation à 14 GPa a pu être réalisée sur le ratio initial B:C 1:10. Le diagramme de DRX (Figure IV.38) montre la présence des mêmes pics de diffraction que ceux obtenus lors de la cristallisation du précurseur 1:5 à 5 GPa après 1800 °C pendant 90 minutes (Figure IV.37). Les spectres RMN  $^{11}\text{B}$  (Figure IV.39), bien qu'ayant la même allure, sont difficilement exploitables.



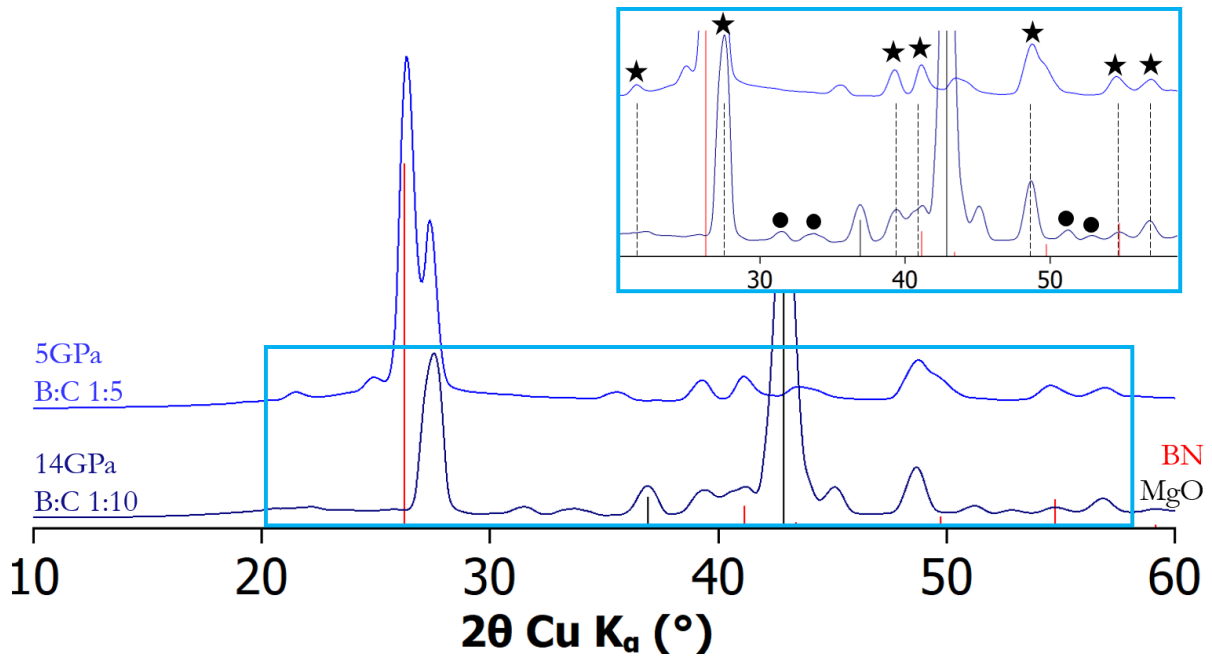


Figure IV.38. Diagrammes de DRX du solide obtenu à ratio initial B:C 1:5 chauffé à 1800 °C pendant 90 minutes à 5 GPa ; et de celui du solide obtenu à ratio B:C 1:10 chauffé à 1800 °C pendant 90 minutes à 14 GPa.

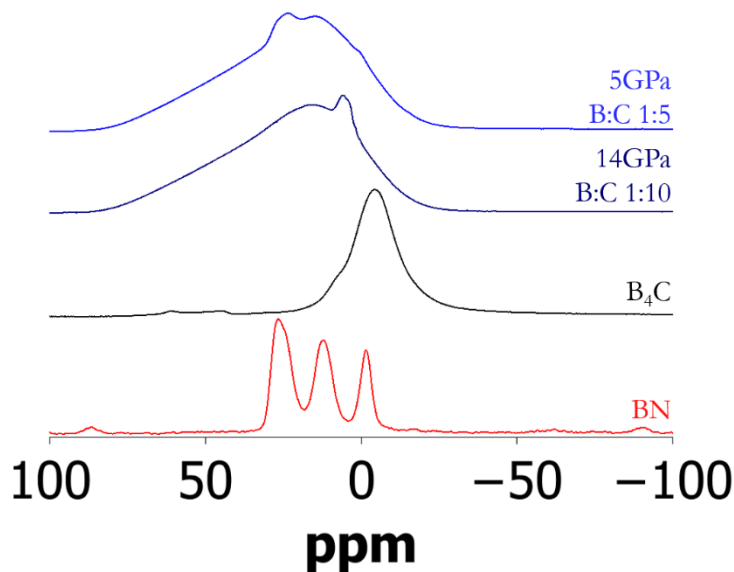


Figure IV.39. Spectre RMN solide  $^{11}\text{B}$  du solide obtenu à ratio initial B:C 1:5, lavé au méthanol et séché à 150 °C pendant 24 heures sous vide puis chauffé à 1800 °C pendant 90 minutes à 5 GPa ; et de celui du solide obtenu à ratio initial B:C 1:10, lavé au méthanol et séché à 150 °C pendant 24 heures sous vide puis chauffé à 1800 °C pendant 90 minutes à 14 GPa.

Les composés bore-carbone de ratios variables ont donc un comportement très riches sous haute pression. Dans les mêmes gammes de température et de pression, les composés cristallisent dans des phases différentes en fonction du ratio B:C. Pour un ratio théorique initial de 1, c'est le carbure de bore de structure  $\text{B}_4\text{C}$  qui est obtenu comme seule phase cristalline. Pour les teneurs supérieures en carbone, il pourrait y avoir apparition d'une phase  $\text{BC}_5$  cubique et d'une phase de type diamant dopé au bore. Des expériences complémentaires sont en cours afin d'approfondir la

### III.3. Cristallisation à hautes températures

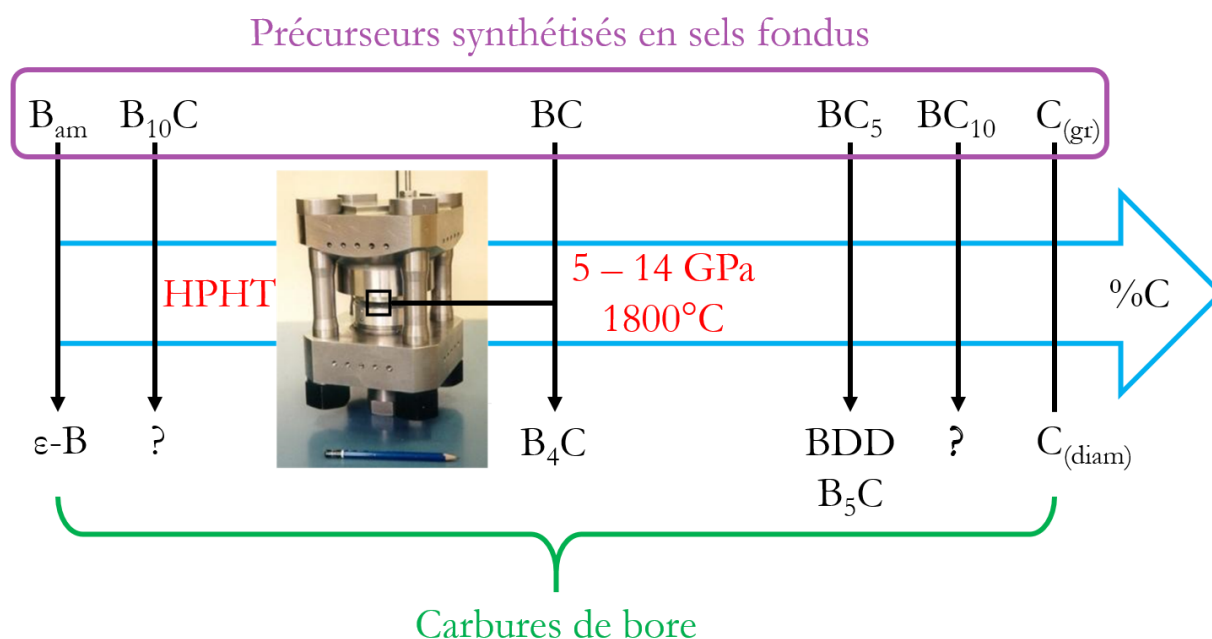
compréhension et de s'assurer de la reproductibilité des résultats, notamment pour les ratios faibles en carbone.

#### Bilan :

- A même température et même temps de chauffage, les phénomènes de cristallisation des ratios B:C sont différents.
- Une phase de structure  $B_4C$  est obtenue pure à partir du ratio 1:1.
- Il pourrait y avoir présence de  $BC_5$  cubique et de diamants dopés au bore pour le ratio B:C 1:5 après chauffage à 1800 °C pendant 90 minutes à 5 GPa et pour le ratio 1:10 après chauffage à 1800 °C pendant 90 minutes à 14 GPa.

## Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèse de carbures de bore amorphes nanostructurés a été entreprise. Cette synthèse colloïdale met en jeu une décomposition en sels fondus des précurseurs  $\text{NaBH}_4$  et le polybutadiène. À haute température, pour des teneurs en carbone inférieures à 50 %, des nanoparticules riches en bore et contenant du carbone sont obtenues. Pour les teneurs supérieures, une ségrégation se produit avec apparition de feuillets graphitiques (peut-être dopés au bore) supportant des nanoparticules riches en bore. Pour ces compositions globales riches en carbone, malgré la présence de feuillets graphitiques et d'une grande surface spécifique, les propriétés en tant qu'électrode de supercondensateurs sont décevantes.



**Figure IV.40. Développement d'une nouvelle stratégie de synthèse de carbures de bore amorphes et cristallins à l'aide de la synthèse en sels fondus et des hautes pressions (BDD : diamant dopé au bore).**

Ces matériaux sont en revanche des précurseurs uniques pour étudier la cristallisation sous hautes pressions et visiter l'espace des phases des composés bore-carbone (Figure IV.40).

Pour un ratio initial B:C de 1:1, c'est une phase isostructurale de  $\text{B}_4\text{C}$  qui est obtenue. L'analyse de la composition chimique a montré que les nanoparticules amorphes avaient en réalité une composition proche de  $\text{B}_2\text{C}$ , ce qui en ferait le carbure de bore le plus riche en carbone jamais cristallisé dans la littérature, si l'absence de séparation de phase est avérée (notamment par l'observation en TEM de l'absence d'une phase amorphe).

Pour le ratio initial B:C de 1:5, bien que des expériences supplémentaires soient nécessaires, il semblerait que le système pourrait évoluer vers une ségrégation de phase en formant une structure de type  $\text{BC}_5$  diamant récemment découverte<sup>59,69</sup> et de diamants dopés au bore. Ces deux phases avaient déjà été obtenues dans des conditions extrêmes mais à des pressions beaucoup plus élevées (24 GPa pour  $\text{BC}_5$  et à 9 et 20 GPa pour les diamants dopés au bore). Une hypothèse pouvant expliquer la différence de comportement est la nanostructuration du précurseur fournissant un bore réactif et des atomes de bore et de carbone intimement mélangés et dont la cristallisation est en partie guidée par l'énergie de surface ainsi qu'une mobilité limitée.

## Références

1. Zhdanov, G. & Sevastyanov, N. No Title. *Compt. rend. acad. set. U. R. S. S.* **32**, 432–434 (1941).
2. Clark, H. K. & Hoard, J. L. The Crystal Structure of Boron Carbide. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 2115–2119 (1943).
3. Werheit, H. Boron carbide: Consistency of components, lattice parameters, fine structure and chemical composition makes the complex structure reasonable. *Solid State Sci.* **60**, 45–54 (2016).
4. Thévenot, F. Boron carbide—A comprehensive review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **6**, 205–225 (1990).
5. Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R. A. & Chhowalla, M. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 3605–3628 (2011).
6. Konovalikhin, S. V. & Ponomarev, V. I. Carbon in boron carbide: The crystal structure of B<sub>11.4</sub>C<sub>3.6</sub>. *Russ. J. Inorg. Chem.* **54**, 197–203 (2009).
7. Ektarawong, A., Simak, S. I., Hultman, L., Birch, J. & Alling, B. First-principles study of configurational disorder in B<sub>4</sub>C using a superatom-special quasirandom structure method. *Phys. Rev. B* **90**, 024204 (2014).
8. Ektarawong, A., Simak, S. I., Hultman, L., Birch, J. & Alling, B. Configurational order-disorder induced metal-nonmetal transition in B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> studied with first-principles superatom-special quasirandom structure method. *Phys. Rev. B* **92**, 014202 (2015).
9. Yao, S., Huhn, W. P. & Widom, M. Phase transitions of boron carbide: Pair interaction model of high carbon limit. *Solid State Sci.* **47**, 21–26 (2015).
10. Mondal, S. *et al.* Disorder and defects are not intrinsic to boron carbide. *Scientific Reports* **6**, 19330 (2015).
11. Hushur, A., Manghnani, M. H., Werheit, H., Dera, P. & Williams, Q. High-pressure phase transition makes B<sub>4.3</sub>C boron carbide a wide-gap semiconductor. *J. Phys. Condens. Matter* **28**, 045403 (2016).
12. Ektarawong, A., Simak, S. I. & Alling, B. Carbon-rich icosahedral boron carbides beyond B<sub>4</sub>C and their thermodynamic stabilities at high temperature and pressure from first principles. *Phys. Rev. B* **94**, 054104 (2016).
13. Ektarawong, A., Simak, S. I. & Alling, B. Carbon-rich icosahedral boron carbides beyond B<sub>4</sub>C and their thermodynamic stabilities at high temperature and pressure from first principles. *Phys. Rev. B* **94**, 054104 (2016).
14. Petch, N. The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* (1953).
15. Lipp, A. Boron Carbide: Production, Properties, and Applications. *Technische Rundschau* (1965).
16. Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K. & Murthy, T. S. R. C. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *Int. Mater. Rev.* **55**, 4–40 (2010).
17. Yamada, K. Boron Carbide Particles Formed from an Amorphous Boron/Graphite Powder Mixture Using a Shock-Wave Technique. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1113–1116 (1996).

## Références

18. Wei, J. *et al.* Straight boron carbide nanorods prepared from carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.* **12**, 3121–3124 (2002).
19. Chang, B., Gersten, B. L., Szewczyk, S. T. & Adams, J. W. Characterization of boron carbide nanoparticles prepared by a solid state thermal reaction. *Appl. Phys. A* **86**, 83–87 (2006).
20. Zhang, D., Mcilroy, D. N., Geng, Y. & Norton, M. G. Growth and Characterization of Boron Carbide Nanowires. *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 349–351 (1999).
21. Ronning, C., Schwen, D., Eyhusen, S., Vetter, U. & Hofsäss, H. Ion beam synthesis of boron carbide thin films. *Surf. Coatings Technol.* **158–159**, 382–387 (2002).
22. Todorović-Marković, B. *et al.* Synthesis of amorphous boron carbide by single and multiple charged boron ions bombardment of fullerene thin films. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 4029–4035 (2007).
23. Process for the production of boron carbide. (1953).
24. *Absorber materials, control rods and designs of shutdown systems for advanced liquid metal fast reactors.* (1995).
25. Spohn, M. Boron-carbide. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **72**, 88–89 (1993).
26. Goller, G., Toy, C., Tekin, A. & Gupta, C. K. *The Production of Boron Carbide by Carbothermic Reduction.*
27. Schroll, F. & Vogt, A. Electrothermic production of boron carbide. (1936).
28. Ridgway, R. Boron carbide and method of making the same. (1930).
29. Sinha, A., Mahata, T. & Sharma, B. . Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor. *J. Nucl. Mater.* **301**, 165–169 (2002).
30. Mondal, S. & Banthia, A. K. Low-temperature synthetic route for boron carbide. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 287–291 (2005).
31. Hadian, A. M. & Bigdeloo, J. A. The Effect of Time, Temperature and Composition on Boron Carbide Synthesis by Sol-gel Method. *J. Mater. Eng. Perform.* **17**, 44–49 (2008).
32. Kakiage, M., Tahara, N., Yanase, I. & Kobayashi, H. Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product. *Mater. Lett.* **65**, 1839–1841 (2011).
33. Uslu, İ. & Tunç, T. The Synthesis of Boron Carbide Ceramic via Electrospinning Technique. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **22**, 183–189 (2012).
34. Fathi, A., Ehsani, N., Rashidzadeh, M., Baharvandi, H. & Rahimnejad, A. Synthesis of boron carbide nano particles using polyvinyl alcohol and boric acid. *Ceram. – Silikáty* **56**, 32–35 (2012).
35. Zhang, Y. *et al.* Microwave-assisted sol–gel synthesis of neutron-absorbed nano-sized 10B-enriched B4C powders. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **80**, 683–689 (2016).
36. El-Sheikh, S. M., Ahmed, Y. M. Z., Abd-Allah, A. A.-E.-B. & Sayed, S. A. Influence of reaction temperature and time on nanoboron carbide morphology and its thermal stability, optical and electronic properties. *J. Aust. Ceram. Soc.* **54**, 501–512 (2018).

## Références

37. Shwagi, N., Li, S., Wang, S., Li, Y. & Ramzi, R. An Innovative method of synthesis of nanoparticles and rod-like shape boron carbide by a solid-state polymerization (SSP) of poly (vinyl alcohol) and boric acid. *Ceram. Int.* **44**, 9887–9892 (2018).
38. Mirabelli, M. G. L. & Sneddon, L. G. Synthesis of boron carbide via poly(vinylpentaborane) precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3305–3307 (1988).
39. and, M. J. P. & Sneddon\*, L. G. An Efficient Template Synthesis of Aligned Boron Carbide Nanofibers Using a Single-Source Molecular Precursor. *Chem. Mater.* **12**, 2, 280–283 (2000).
40. Shi, L. *et al.* A low temperature synthesis of crystalline B<sub>4</sub>C ultrafine powders. *Solid State Commun.* **128**, 5–7 (2003).
41. Gu, Y., Chen, L., Qian, Y., Zhang, W. & Ma, J. Synthesis of Nanocrystalline Boron Carbide via a Solvothermal Reduction of CCl<sub>4</sub> in the Presence of Amorphous Boron Powder. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 225–227 (2004).
42. Sun, G., Li, Y. W., Hu, Q. K., Wu, Q. H. & Yu, D. L. *Non-stoichiometric boron carbide synthesized in moderate temperature conditions.* *Materials Science-Poland* **27**, (2009).
43. Alp, E., Karacay, E. & Cabbar, H. Low temperature production of boron carbide and its characterization. *J. Fac. Eng. Archit. Gazî Univ.* (2013).
44. Laubengayer, A. W., Hurd, D. T., Newkirk, A. E. & Hoard, J. L. Boron. I. Preparation and Properties of Pure Crystalline Boron. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1924–1931 (1943).
45. Will, G. & Kossobutzki, K. H. X-ray diffraction analysis of B<sub>50</sub>C<sub>2</sub> and B<sub>50</sub>N<sub>2</sub> crystallizing in the “tetragonal” boron lattice. *J. Less Common Met.* **47**, 33–38 (1976).
46. Ploog, K. Composition and structure of boron carbides prepared by CVD. *J. Cryst. Growth* **24–25**, 197–204 (1974).
47. Lartigue, S. & Male, G. Contribution to the study of tetragonal compounds in the boron carbon system. *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 153–156 (1988).
48. Ekimov, E. A., Lebed', Y. B., Lyapin, S. G. & Borovikov, N. F. Synthesis of boron-carbon phases with the  $\alpha$ -tetragonal boron structure at 8–9 GPa. *Inorg. Mater.* **49**, 247–251 (2013).
49. Crichton, W. *et al.* High-pressure/high-temperature synthesis and characterization of boron-doped diamond. *Zeitschrift für Naturforschung, B, A J. Chem. Sci.* **61**, 1561–1565 (2006).
50. LOWELL, C. E. Solid Solution of Boron in Graphite. *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 142–144 (1967).
51. Kouvetakis, J., Kaner, R. B., Sattler, M. L. & Bartlett, N. A novel graphite-like material of composition BC<sub>3</sub>, and nitrogen–carbon graphites. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1758–1759 (1986).
52. Caretti, I., Gago, R., Albella, J. M. & Jiménez, I. Boron carbides formed by coevaporation of B and C atoms: Vapor reactivity, B x C 1–x composition, and bonding structure. *Phys. Rev. B.* **77**, 174109 (2008).
53. Shirasaki, T., Derré, A., Ménétrier, M., Tressaud, A. & Flandrois, S. Synthesis and characterization of boron-substituted carbons. *Carbon N. Y.* **38**, 1461–1467 (2000).
54. King, T. C. *et al.* Theory and practice: Bulk synthesis of C<sub>3</sub>B and its H<sub>2</sub>- and Li-storage capacity. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 5919–5923 (2015).
55. Stadie, N. P. *et al.* Direct Synthesis of Bulk Boron-Doped Graphitic Carbon. *Chem. Mater.* **29**, 7, 3211–3218 (2017).

56. Zinin, P. V. *et al.* Pressure- and temperature-induced phase transition in the B–C system. *J. Appl. Phys.* **100**, 013516 (2006).
57. Zinin, P. V., Ming, L. C., Kudryashov, I., Konishi, N. & Sharma, S. K. Raman spectroscopy of the BC<sub>3</sub> phase obtained under high pressure and high temperature. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 1362–1367 (2007).
58. Zinin, P. V. *et al.* Synthesis of new cubic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and diamond-like BC<sub>3</sub> phases under high pressure and high temperature. *J. Phys. Conf. Ser.* **121**, 062002 (2008).
59. Solozhenko, V. L., Kurakevych, O. O., Andrault, D., Le Godec, Y. & Mezouar, M. Ultimate Metastable Solubility of Boron in Diamond: Synthesis of Superhard Diamondlike BC 5. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 015506 (2009).
60. Ming, L. C., Zinin, P. V., Liu, X. R., Nakamoto, Y. & Jia, R. Synthesis of dense BC<sub>x</sub> phases under high-pressure and high-temperature. *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012135 (2010).
61. Zinin, P. V. *et al.* Phase transition in BC<sub>x</sub> system under high-pressure and high-temperature: Synthesis of cubic dense BC<sub>3</sub> nanostructured phase. *J. Appl. Phys.* **111**, 114905 (2012).
62. Zinin, P. V. *et al.* Elastic properties, sp<sup>3</sup> fraction, and Raman scattering in low and high pressure synthesized diamond-like boron rich carbides. *J. Appl. Phys.* **116**, 133519 (2014).
63. Zinin, P. *et al.* Bonding, elastic and vibrational properties in low and high pressure synthesized diamond-like BC<sub>x</sub> phases. *IOP Conf. Ser. J. Phys. Conf. Ser.* **950**, 42050 (2017).
64. Oganov, A. R. & Solozhenko, V. L. Boron: a hunt for superhard polymorphs. *J. Superhard Mater.* **31**, 285–291 (2009).
65. Bundy, F. P. *et al.* The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon N. Y.* **34**, 141–153 (1996).
66. Pallier, C. *et al.* Structure of an amorphous boron carbide film: An experimental and computational approach. *Chem. Mater.* **25**, 2618–2629 (2013).
67. Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* **7**, 845–854 (2008).
68. Gamby, J., Taberna, P. ., Simon, P., Fauvarque, J. . & Chesneau, M. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *J. Power Sources* **101**, 109–116 (2001).
69. Yao, Y., Tse, J. S. & Klug, D. D. Crystal and electronic structure of superhard BC<sub>5</sub>: First-principles structural optimizations. *Phys. Rev. B* **80**, 094106 (2009).
70. Dubrovinskaia, N. *et al.* High-pressure / High-temperature Synthesis and Characterization of Boron-doped Diamond. *Z. Naturforsch* **61**, (2006).

## Conclusion générale

---



## Conclusion générale

Au cours de ces trois années de thèse, la synthèse de nanomatériaux riches en bore a été explorée. Pour obtenir des nanoparticules composées d'éléments légers, une nouvelle voie de synthèse couplant la synthèse colloïdale à haute température en sels inorganiques fondus et la physique des conditions extrêmes a été développée. En effet, en raison des hautes températures nécessaires à la cristallisation d'un réseau complexe de liaisons covalentes, la synthèse colloïdale en solvants classiques s'avère inefficace sur ce genre de système, et les réactions solide-solide usuelles ne fournissent bien souvent que des matériaux massifs.

Dans le chapitre I, nous nous sommes intéressés au système le plus simple : un seul élément, le bore. Malgré cette simplicité apparente, en raison de l'extrême sensibilité à la contamination et à l'oxydation du bore élémentaire, l'étude de ce matériau s'est révélée ardue. La synthèse de nanoparticules amorphes en sels fondus sous atmosphère inerte a été optimisée par rapport aux travaux précédents, y compris ceux de l'équipe, et ces particules ont été caractérisées par des techniques d'analyse variées. Les conditions opératoires de synthèse, nature du creuset, solvant de lavage, séchage, se sont révélées déterminantes sur la composition et l'état de surface de ces particules. En plus de posséder des propriétés intéressantes comme additifs dans les ergols, l'utilisation de ces nanoparticules comme précurseur de bore réactif est particulièrement intéressante. En effet, l'influence de la nanostructure et de l'énergie de surface sur la cristallisation des différents allotropes du bore n'a jamais été étudiée expérimentalement en raison d'un manque de précurseur de nanoparticules de bore. La cristallisation sous haute pression et haute température lors d'expériences en presses Paris-Edimbourg et multi-enclumes des nanoparticules de bore amorphe a donc été étudiée et un diagramme de spéciation a été obtenu à 5 GPa. La synthèse de bore  $\epsilon$ -B, un allotrope ultradur métastable du bore, à une pression deux fois plus faible que celle référencée dans la littérature semblerait indiquer un effet de l'énergie de surface mais il est aussi possible que la structure locale du bore au sein du matériau joue un rôle. Il reste évidemment des points à approfondir, la détermination de la structure locale est d'ailleurs en cours grâce à la modélisation de la fonction de distribution de paires. La mise à l'échelle de la synthèse de ce nanomatériau est elle aussi en cours et les premiers résultats d'une synthèse mettant en jeu quatre cent grammes de solvant sont très encourageants. La mesure des propriétés des échantillons cristallisés dans la presse Paris-Edimbourg serait aussi une étape de plus vers l'obtention d'un matériau nanostructuré de bore.

Dans le chapitre II, un travail sur les sels fondus a été réalisé et nous avons montré qu'il est possible d'incorporer des cations provenant du solvant en choisissant les cations alcalins selon leur rayon ionique. Cette introduction du lithium se traduit par la cristallisation d'un borure de lithium dont les atomes de bore sont organisés en réseau autour d'un agent structurant  $\text{Li}_2\text{O}$ . Les hautes pressions n'ont ici pas été utilisées pour limiter la croissance des nanoparticules lors de la cristallisation mais pour retarder la décomposition se produisant à basse température sous pression ambiante. Ce retard à la cristallisation a permis d'obtenir un nouveau solide dont la résolution de structure fera l'objet d'un futur projet.

Le chapitre III marque l'introduction d'un second élément léger dans le système. Le carbone a été introduit dans des quantités stœchiométriques lors de la synthèse en sels fondus et a ainsi modifié l'espace des phases accessibles. Une première étape fructueuse a été l'identification d'une source de carbone réactive pour la synthèse colloïdale en sels fondus. Les polymères ne possédant pas d'hétéroéléments semblent ainsi adaptés pour cette fonction. Les borocarbures de sodium et de potassium ont pu alors être obtenus par synthèse en sels fondus. Ces nanoparticules

## Conclusion générale

monodisperses et très bien cristallisées évoluent en carbure de bore cristallin à hautes températures. Cette observation ouvre le champ à de nombreuses perspectives. Tout d'abord, la mise en forme facile de suspensions colloïdales de nanoparticules de borocarbures alcalins suivie d'un recuit permettrait de créer facilement des pièces recouvertes de carbures de bore, intéressants au vue de la dureté élevée de ces phases. Ensuite, l'étude structurale d'un carbure de bore possédant un taux de carbone fixé par la stœchiométrie initiale du précurseur ( $\text{NaB}_5\text{C}$ ), pourrait amener de nouvelles informations sur la position des défauts et la localisation du carbone au sein de la solution solide bore-carbone. L'obtention de ce composé grâce à la synthèse en phase liquide rend encore plus facile la substitution isotopique en vue d'analyses poussées.

Dans le chapitre IV, l'exploration du diagramme de phases bore-carbone a été entreprise. La synthèse colloïdale a permis d'obtenir des précurseurs nanostructurés amorphes bore-carbone. Pour un taux de carbone inférieur à 50 %, des nanoparticules riches en bore sont obtenues. Pour des taux supérieurs, des nanoparticules supportées sur des feuillets graphitiques composent le matériau. La cristallisation sous haute pression et haute température des différents composés donne des résultats dépendant du taux de carbone. En limitant la ségrégation grâce à la pression, un carbure de bore de formule attendue  $\text{B}_2\text{C}$  a été obtenu ce qui en ferait le carbure de bore le plus riche en carbone jamais référencé dans la littérature. Pour les compositions plus riches, notamment un taux B:C de 1:5, le système pourrait ségréger en deux phases métastables de carbure de bore : une phase  $\text{BC}_5$  de structure diamant et des diamants dopés au bore. Des expériences complémentaires d'analyse et de reproductibilité sont en revanche nécessaires pour s'assurer de l'évolution de ce système. L'augmentation de la gamme de pression à l'aide d'une presse multi-enclumes serait très intéressante pour explorer de manière plus complète l'espace des phases du diagramme bore-carbone. La synthèse de composites bore-carbone pourrait, elle aussi, être très intéressante en permettant des propriétés souvent difficilement conciliables de dureté et de conductivité électrique au sein d'un même matériau (Annexe III).

Dans ce manuscrit, c'est donc vraiment la synthèse exploratoire appliquée aux solides riches en bore qui a été développée. Une nouvelle voie de synthèse de matériaux composés d'éléments légers, le bore et le carbone, a été proposée. Cette voie de synthèse couple la chimie en solution à hautes températures en sels inorganiques fondus et la physique des conditions extrêmes en presse Paris-Edimbourg. La synthèse en sels fondus apporte une grande polyvalence dans les matériaux synthétisés. Il est en effet facile de changer les conditions de synthèses, notamment le solvant qui peut avoir une grande influence comme on l'a vu précédemment ou bien le ratio entre deux précurseurs. Cette polyvalence permet de fournir de nombreux précurseurs pour le domaine des hautes pressions. Celles-ci ne permettent pas seulement d'explorer une dimension supplémentaire de l'espace des phases mais elles retardent aussi la décomposition de phases instables, limite la ségrégation et limite la croissance des particules avec la température. Énormément de travail reste donc à faire dans ce domaine. Pour rester dans le domaine des nanomatériaux covalents composés d'éléments légers, des feuillets graphitiques composés de bore, d'azote et de carbone existent déjà dans la littérature<sup>1</sup>. Il serait évidemment intéressant d'étudier leur comportement sous haute pression et haute température, des phases isostructurales du diamant pourraient ainsi être obtenues. Dans le domaine des borures métalliques, il reste encore des binaires inaccessibles. Une synthèse en flux métallique sous pression utilisant comme précurseur de bore les nanoparticules extrêmement réactives développées au chapitre I pourrait résoudre ce défi synthétique. Pour découvrir de tels matériaux, l'approche développée au cours de cette thèse liant les deux mondes des pressions extrêmes et de la synthèse en solution à haute température semble très prometteuse.

## Références

1. Portehault, D. *et al.* High-Surface-Area Nanoporous Boron Carbon Nitrides for Hydrogen Storage. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1827–1833 (2010).

## Annexe I. Règles de Wade

---

Les règles de Wade sont des règles développées vers 1971 par le chimiste britannique éponyme Kenneth Wade<sup>1</sup>. Ces règles régissent la structure des clusters de boranes et de carboranes. Elles ont été approfondies par le chimiste britannique Michael Mingos<sup>2</sup> et sont donc parfois dénommées règles de Wade-Mingos. Une généralisation de ces règles à des clusters complexes et des solides comme le bore  $\beta$ -B a été proposée en 2001 par le chimiste indien Jemmis (règles mno)<sup>3</sup>.

**Tableau AI.1. Géométrie d'un cluster en fonction de son nombre de sommets n.**

n	Géométrie du cluster
4	Tétraèdre
5	Bipyramide à base triangulaire
6	Octaèdre
7	Bipyramide à base pentagonale
8	Disphénoïde adouci
9	Prisme triangulaire triaugmenté
10	Diamant carré gyroallongé
11	Octadécaèdre
12	Icosaèdre

Les règles de Wade à appliquer pour déterminer la géométrie et le type des clusters borane et carborane sont les suivantes :

- Déterminer le nombre total d'électron de valence de la structure (1 pour les atomes d'hydrogène, 3 pour les atomes de bore et 4 pour les atomes de carbone moins la charge du cluster)

- Retrancher 2 électrons à ce nombre par atomes de bore et de carbone au sein du cluster, c'est-à-dire deux électrons par liaisons B-H et C-H.

- Diviser le nombre restant par 2 pour obtenir le nombre de paires électroniques du squelette (PES). C'est ce nombre crucial qui décrit l'organisation du cluster et qui explique parfois le nom donné aux règles de Wade : théorie de la paire électronique des squelettes polyédriques (Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory en anglais).

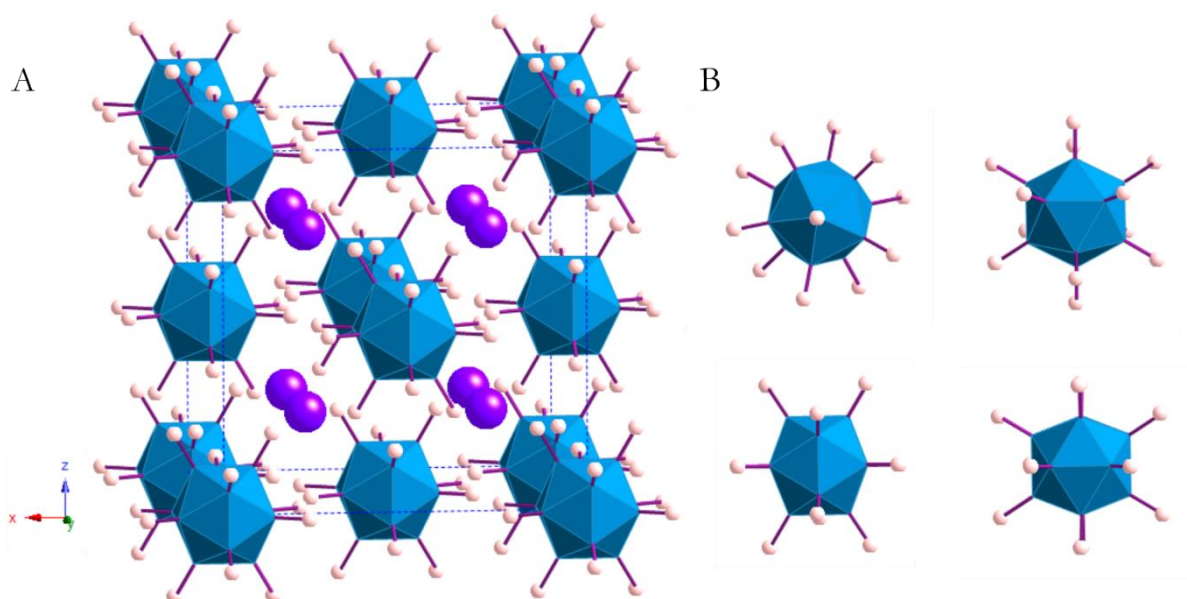
- On détermine ensuite le type de clusters en calculant le nombre  $n$  reliant le nombre d'atomes de bore et de carbone au nombre de paires électroniques du squelette (Tableau AI.2). La valeur de  $n$  détermine le nombre de sommets du cluster (Tableau AI.1) ainsi que le type du cluster : *closo* (de cage en grec), *nido* (de nid en latin), *arachno* (d'araignée en grec) et *hypho* (de filet en grec) et *klado* (branche en grec).

En partant d'un cluster *closo* comportant  $n$  atomes, il suffit d'enlever 1 atome de bore en conservant la géométrie du cluster pour obtenir le *nido*, 2 pour l'*arachno*, 3 pour l'*hypho* et 4 pour le *klado*. Par exemple, le cluster *nido* comportant 5 atomes de bore est basé sur la géométrie du cluster *closo* comportant 6 atomes de bore, c'est-à-dire la géométrie octaédrique. Les clusters *hypho* et *klado* sont donc les clusters les moins stables et les moins présents dans la littérature.

**Tableau AI.2. Géométrie prédite d'un cluster borane ou carborane en fonction du nombre d'atomes de bore et de carbone et du nombre de paires électroniques de son squelette (PES).**

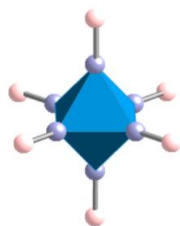
Nombre d'atomes de bore	Nombre de PES	Type du cluster	Formule
n	n + 1	closo	$[B_nH_n]^{2-}$
n - 1	n + 1	nido	$B_nH_{n+4}$
n - 2	n + 1	arachno	$B_nH_{n+6}$
n - 3	n + 1	hypho	$B_nH_{n+8}$
n - 4	n + 1	klado	$B_nH_{n+10}$

Prenons un exemple de la littérature. Dans le dodécaborane de potassium  $K_2B_{12}H_{12}$ , des clusters  $(B_{12}H_{12})^{2-}$  sont présents comme unité structurale (Figure AI.1). Ce cluster comportant 12 atomes de bore, il a donc une géométrie icosaédrique (Tableau AI.1) et présente 50 électrons de valence (12 atomes de bore et d'hydrogène qui apportent respectivement 3 et 1 électrons chacun ainsi qu'une charge 2-). Retranchons à ce nombre d'électrons de valence deux fois le nombre de liaisons B-H, équivalent au nombre d'atomes de bore : on obtient alors le nombre 26. Le nombre de paires électroniques composant le squelette de  $B_{12}H_{12}$  est donc de 13. On a donc un cluster composé de 12 sommets et de 13 PES. En se référant au Tableau AI.2, on trouve que le cluster  $(B_{12}H_{12})^{2-}$  est donc un *closo*-icosaèdre.



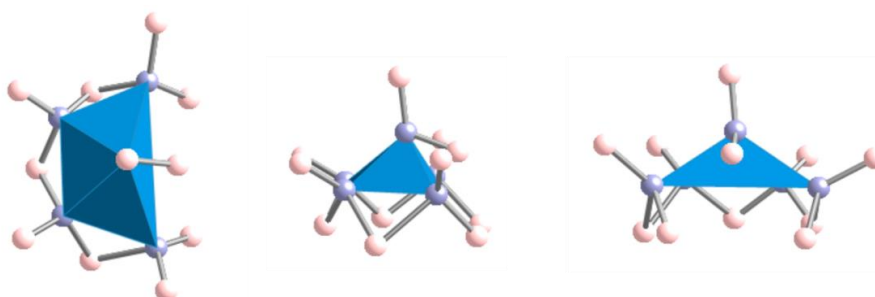
**Figure AI.1. (A) : Structure cristallologique de  $K_2B_{12}H_{12}$  (ICSD98616). (B) : Différentes vues du cluster *closo*- $B_{12}H_{12}$ .**

De même, prenons l'exemple des clusters  $(B_6H_6)^{2-}$  présents dans de nombreux composés. Comportant 6 atomes de bore, la géométrie de ces clusters est donc octaédrique. Ils ont 26 électrons de valence et 14 paires électroniques composent leur squelette. On a donc à nouveau, en se référant au Tableau AI.2 un cluster de type *closo*-octaèdre (Figure A1.2).



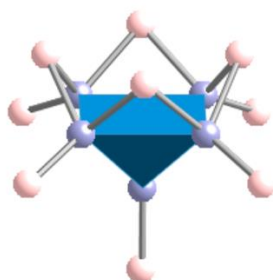
**Figure A1.2. Structure du cluster *closo*-B<sub>6</sub>H<sub>6</sub> octaédrique**

Prenons maintenant le cluster B<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Ce cluster possède 26 électrons de valence et 8 paires électroniques composent son squelette. On a donc cette fois, en se référant au Tableau A1.2 un cluster *arachno* avec  $n = 7$ . La géométrie de ce cluster est donc une bipyramide à base pentagonale avec deux sommets manquants (Figure A1.3).



**Figure A1.3. Différentes vues du cluster *arachno*-B<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.**

Dernier exemple, on peut trouver le cluster B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> dans la littérature. Ce cluster possède 24 électrons de valence et 7 paires électroniques composent son squelette. On a donc un cluster *nido* avec  $n = 6$  basé sur une géométrie octaédrique avec un sommet manquant.



**Figure A1.4. Structure du cluster *nido*-B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>.**

## Références

1. Wade, K. The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds. *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **0**, 792 (1971).
2. Mingos, D. M. P. A General Theory for Cluster and Ring Compounds of the Main Group and Transition Elements. *Nat. Phys. Sci.* **236**, 99–102 (1972).
3. Jemmis, E. D., Balakrishnarajan, M. & Pancharatna, P. D. A Unifying Electron-Counting Rule for Macropolyhedral Boranes, Metallaboranes, and Metallocenes. (2001).

## Annexe II. Partie expérimentale

---



# I. Synthèse en sels fondus

## I.1. Chauffage

Pour éviter toute oxydation au cours des synthèses, tous les halogénures d'alcalins LiI (99,9 %, Sigma-Aldrich), KI (99 %, Alfa Aesar) et NaI (> 99,5 %, Sigma-Aldrich) sont été stockés en boîte à gants sous argon. Le fullerène (99 %, Sigma-Aldrich) et les nanodiamants fournis par l'Institut Saint-Louis sont été stockés eux aussi en boîte à gants. Les polymères utilisés, polyéthylène (Sigma-Aldrich), polystyrène (Polymer Source), polybutadiène (Sigma-Aldrich) sont stockés à l'air libre et rentrés en boîte à gants avant synthèse. Le mélange eutectique LiI/KI (58/42 en masse) est pesé en boîte à gants ainsi que NaBH<sub>4</sub> (98 %, Alfa Aesar). Les deux composants sont ensuite introduits dans un bol de broyage fermé hermétiquement. La source de carbone pour les synthèses bore-carbone est introduite à ce moment. Pour le polybutadiène, un cryobroyage préliminaire est effectué pendant deux fois 15 minutes dans l'azote liquide dans un cryobroyeur (6775 Freezer/Mill® Cryogenic Grinder) à une température inférieure à la température de transition vitreuse ( $T_g \approx -100$  °C). L'ensemble des poudres est broyé finement dans un broyeur à bille Retsch MM400 pendant 2 minutes à 20 Hz (bol 50 mL équipé d'une seule bille). L'objectif de ce broyage est d'homogénéiser le mélange initial des précurseurs sans initier aucune réaction. Le bol de broyage est ensuite réintroduit en boîte à gants et le contenu transféré dans un creuset en carbone vitreux, nitrure de bore hexagonal (grade AX05) ou molybdène (dénommé petit ou grand en fonction du diamètre interne dans la suite de cette annexe). Les caractéristiques des différents creusets sont fournies au Tableau AII.1. Le creuset est ensuite placé dans un tube de quartz, bouché, puis sorti de la boîte à gants et chauffé sous un flux d'argon dans un four tubulaire vertical (Eurotherm, Nabertherm ou Eraly). Les quatre fours utilisés ont été étalonnés à l'aide d'un thermocouple de 350 à 1000 °C tous les 50 °C, la température de synthèse indiquée dans le manuscrit correspond donc à la température au sein du creuset. Toutes les synthèses en sels fondus dans ce manuscrit ont été réalisées avec une rampe de chauffage de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Après le palier de chauffage (1 ou 2 heures), le creuset est laissé à refroidir au sein du four jusqu'à température ambiante.

**Tableau AII.1. Caractéristiques des différents creusets utilisés pour les synthèses en sels fondus**

Matériau	Fournisseur	Longueur	Diamètre externe	Diamètre interne
Carbone	Sigradur	200	18	12
Carbone	Sigradur	200	24	18
Nitrure de bore	Ceraquest	200	18	12
Molybdène	InnovMetor	200	24	18
Molybdène	Rubis Précis	200	18	12
Molybdène	InnovMetor	100	106	100

Les conditions des différentes synthèses en sels fondus sont répertoriées dans les Tableaux AIII.2 à AIII.5. Différentes conditions ont été testées pour les synthèses sans carbone : de 800 à 900 °C, entre 1 et 4 heures de chauffage et avec différents halogénures alcalins comme solvants de synthèse.

## I.1. Chauffage

**Tableau AII.2. Synthèses sans précurseurs carbonés.**

m NaBH <sub>4</sub> (mg)	m LiI (g)	m KI (g)	m (NaI) (g)	Palier		Creuset
				T (°C)	t (h)	
600	2,9	2,1	-	800	1	C (petit)
1200	5,8	4,2	-	800	1	C (grand)
600	2,9	2,1	-	800	2	C (petit)
1200	5,8	4,2	-	800	2	C (grand)
600	2,9	2,1	-	800	4	C (petit)
1200	5,8	4,2	-	800	4	C (grand)
600	2,9	2,1	-	900	1	C (petit)
1200	5,8	4,2	-	900	1	C (grand)
600	2,9	2,1	-	900	2	C (petit)
1200	5,8	4,2	-	900	2	C (grand)
600	2,9	2,1	-	900	4	C (petit)
1200	5,8	4,2	-	900	4	C (grand)
600	-	-	5,1	900	2	C (petit)
600	2,9	2,1	-	900	2	Mo (petit)
600	-	5,0	-	900	2	Mo (petit)
600	-	-	5,1	800	1	Mo (petit)
1200	-	-	5,1	800	1	Mo (grand)
600	-	-	5,1	800	2	Mo (petit)
1200	-	-	5,1	800	2	Mo (grand)
600	-	-	5,1	800	4	Mo (petit)
1200	-	-	5,1	800	4	Mo (grand)
600	-	-	5,1	900	1	Mo (petit)
1200	-	-	5,1	900	1	Mo (grand)
600	-	-	5,1	900	2	Mo (petit)
1200	-	-	5,1	900	2	Mo (grand)
600	-	-	5,1	900	4	Mo (petit)
1200	-	-	5,1	900	4	Mo (grand)
600	2,9	2,1	-	800	1	BN
600	-	-	5,1	900	2	BN

Les synthèses en présence de polymères ont toutes été réalisées dans un grand creuset en molybdène avec deux heures de chauffage à 900 °C. Les caractéristiques des synthèses en présence de polystyrène et polyéthylène sont résumées au Tableau AII.3.

## I.1. Chauffage

**Tableau AII.3. Synthèses en présence de polyéthylène (PE) et de polystyrène (PS).**

m LiBH <sub>4</sub> (mg)	m NaBH <sub>4</sub> (mg)	m KBH <sub>4</sub> (mg)	m LiI (g)	m NaI (g)	m KI (g)	m PE (g)	m PS (g)
345	-	-	2,9	-	2,1	-	210
345	-	-	5	-	-	285	-
-	-	855	-	-	5	285	-
-	600	-	-	5,1	-	-	210
-	600	-	-	5,1	285	-	-

Les synthèses en présence de polybutadiène ont toutes été réalisées dans un creuset en molybdène. Les caractéristiques de ces synthèses sont résumées au Tableau AII.4.

**Tableau AII.4. Synthèses en présence de polybutadiène (PB).**

m NaBH <sub>4</sub> (mg)	m (NaI) (g)	m PB (mg)	Palier		Creuset
			T (°C)	t (h)	
600	5,1	214	650	1	Mo (petit)
600	5,1	214	900	2	Mo (petit)
1200	12,2	428	900	2	Mo (grand)
600	5,1	21,4	900	2	Mo (petit)
200	5,1	356	900	2	Mo (petit)
200	5,1	713	900	2	Mo (petit)

Les caractéristiques des synthèses de composites bore-carbone sont résumées au Tableau AII.5.

**Tableau AII.5. Synthèses de composite bore-carbone.**

m (NaBH <sub>4</sub> ) (mg)	m (NaI) (g)	m fullerène (mg)	m diamant (mg)	Palier		Creuset
				T (°C)	t (h)	
315	5,1	-	100	800	1	Mo (petit)
315	5,1	100	-	800	1	Mo (petit)

## I.2. Lavage et séchage

Le solide contenu au fond du creuset est lavé au méthanol (VWR grade « normapur », H<sub>2</sub>O < 0,01 %<sub>mol</sub>) ou à l'eau saturée à l'argon pendant 2 heures de bullage d'argon. Les lavages au méthanol sont réalisés à l'air. La suspension subit 5 à 10 minutes de sonication dans un bain à ultrasons USC100TH (VWR) afin de dissoudre les sels d'halogénures alcalins. Elle est ensuite centrifugée 15 minutes à 16500 tr·min<sup>-1</sup> (Sigma 330-K) puis le surnageant est éliminé et le culot re-suspendu dans du méthanol. Cette procédure est répétée dix fois pour dissoudre le maximum de sels inorganiques. Pour les lavages à l'eau déoxygenée, la même procédure est utilisée mais entre deux centrifugations, les tubes de centrifugation sont recouvert d'un bouchon avec septum et placés sous atmosphère inerte afin de limiter au maximum la solubilisation du dioxygène dans l'eau.

Après dix étapes de dissolution successives, la suspension est versée dans un tube de Schlenk préalablement purgé à l'argon et relié à une rampe à vide sous atmosphère dynamique. Le vide est ensuite réalisé et le méthanol évaporé. Lorsque le vide atteint 10<sup>-3</sup> mbar, le tube est placé

## I.1. Chauffage

dans un bain à huile à 150 °C pendant une nuit pour éliminer les ligands en surface du matériau obtenu. La poudre est alors récupérée et stockée en boîte à gants.

## II Recuit à hautes températures

Les recuits à hautes températures ont été réalisés dans un four tubulaire horizontal. (Eurotherm) à 1300 °C. Les échantillons sont introduits dans un creuset en alumine en boîte à gants et transféré le plus rapidement possible dans le four préalablement purgé pendant une demi-heure à l'argon. La rampe de montée en température est de 5 °C·min<sup>-1</sup> et le palier de 12 heures. L'échantillon refroidit à température ambiante dans le four sous argon et est ensuite transféré le plus rapidement possible en boîte à gants où il est stocké.

Les recuits à 1800 °C ont été réalisés sous atmosphère inerte dans un creuset en nitrure de bore à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER).

## III. Synthèse sous hautes pressions

### III.1. Synthèse en presse Paris-Edimbourg

Les expériences à 5 GPa ont été réalisées dans une presse Paris-Edimbourg VX3 à deux colonnes. Pour chaque expérience, un assemblage haute pression est préparé à partir des pièces détachées représentées à la Figure AII.1. Un creuset en nitrure de bore (hauteur 3 mm, diamètre interne 2,0 mm, externe 3,0 mm) est rempli à l'aide d'une pastille d'échantillon de 2 mm de diamètre réalisée en boîte à gants grâce à un moule manuel. Ce creuset est fermé à l'aide de deux disques de h-BN (hauteur 3 mm, diamètre 2,5 mm) puis introduit dans un four en graphite (hauteur 3,5 mm, diamètre extérieur 3,5 mm, intérieur 3,0mm) fermé par deux disques de graphite (hauteur 0,5 cm, diamètre 3,5 mm). Deux disques de molybdène (hauteur 0,25 mm, diamètre 3,5 mm) encadrent le four pour assurer une bonne conductivité électrique et deux disques de céramiques enchâssés dans un anneau d'acier inox AISI304 (hauteur 0,5 mm, diamètre externe 3,5 mm et interne 3,0 mm) encadrent l'assemblage pour limiter les pertes de chaleur et conduire le courant. Cet assemblage est contenu dans un joint en pyrophyllite cuite (hauteur 6,5 mm, diamètre interne 3,5 mm, diamètre externe 10 mm) puis sorti de la boîte à gants dans une boîte en plastique entourée de parafilm M (Amcor) pour limiter la diffusion de l'oxygène vers l'échantillon.

L'assemblage haute pression est alors placé entre deux enclumes en carbure de tungstène de 72 mm de diamètre (frettés en acier) et pressé à 5 GPa en environ 3h30 (0,04 bars·s<sup>-1</sup>). L'échantillon est ensuite chauffé à 5 GPa par effet Joule grâce au four en graphite à l'aide d'une alimentation électrique Delta Elektronika (15 V-200 A). Une courbe d'étalonnage établie précédemment sur un assemblage comportant un thermocouple permet de choisir la puissance en fonction de la température désirée. La rampe de chauffage est généralement de huit minutes mais peut être variable. Les enclumes sont refroidies par une circulation d'eau froide à 6 °C. Après le palier de chauffage, le courant électrique est coupé et l'échantillon est décomprimé jusqu'à pression ambiante en environ 14 heures (0,01 bar·s<sup>-1</sup>). L'assemblage est alors récupéré, rentré en boîte à gants et ouvert à l'aide d'une pince coupante. Les restes du four en graphite et du creuset en nitrure de bore sont séparés de la pastille à l'aide d'un scalpel et l'échantillon est stocké en boîte à gants.



### III. Synthèse sous haute pression

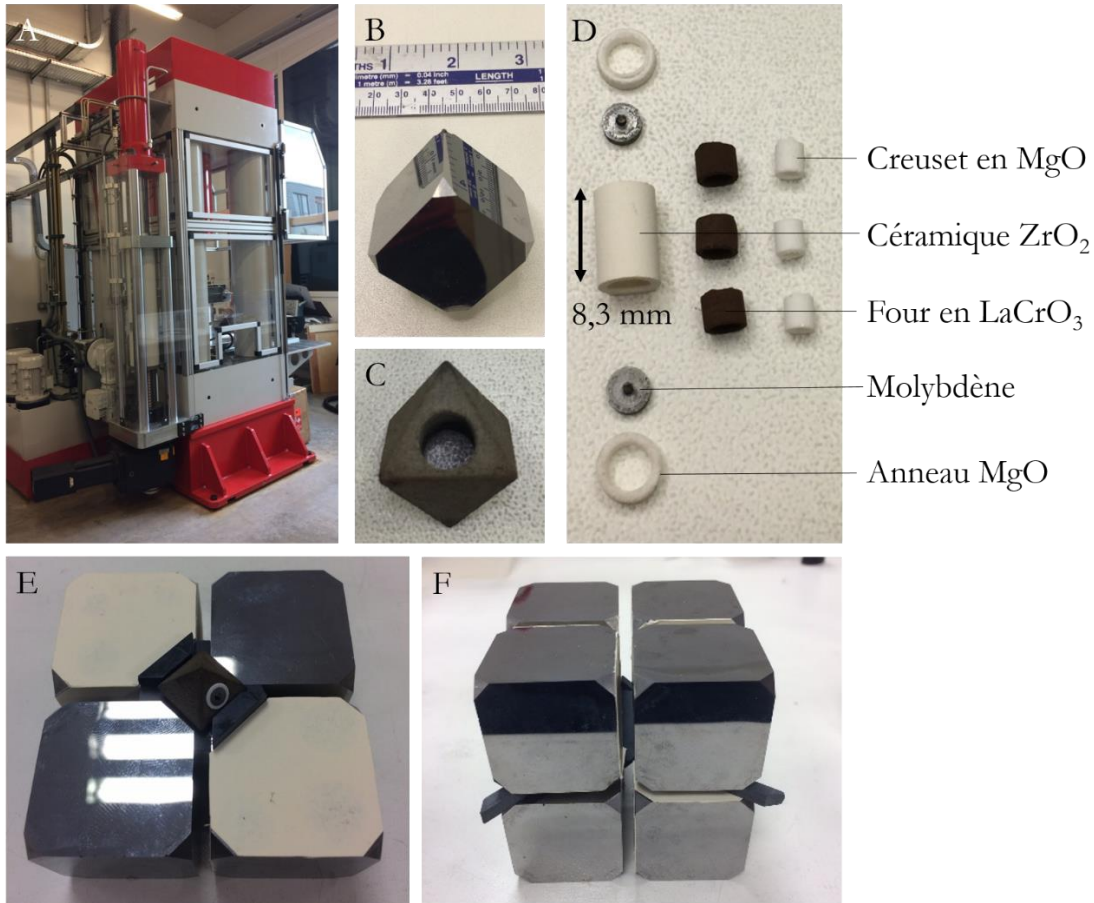


Figure AII.2. (A) : Presse multi-enclumes au LMV. (B) : Enclume cubique tronquée en carbure de tungstène. (C) : Joint en pyrophyllite. (D) : Pièces détachées composant l'assemblage HPHT. (E) : Octaèdre au centre de quatre enclumes de carbure de tungstène. (F) : Assemblage au centre des huit enclumes prêt à être pressé.

## IV. Techniques de caractérisations et de mise en forme

### IV.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur les échantillons synthétisés en sels fondus est mesurée au LCMCP sur un diffractomètre à poudre D8 Advance (Bruker) en mode réflexion Bragg-Brentano à la longueur d'émission  $K\alpha$  du cuivre ( $K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $K_{\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$ ), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. L'intensité des rayons X est mesurée par pas de 0,05 degrés avec un temps d'acquisition de 2 secondes par pas. Toutes les analyses sont généralement réalisées sous atmosphère inerte à l'aide d'un porte-échantillon muni d'un dôme protecteur diffusant les rayons X aux alentours de 20 degrés.

L'élargissement des pics de diffraction mesuré renseigne sur la microstructure de l'échantillon. Cet élargissement peut être relié grâce à la formule de Williamson-Hall<sup>1</sup> à la taille des particules (élargissement gaussien) ainsi qu'aux effets de contraintes (élargissement lorentzien).

$$\beta_{\text{crystallite}} = \frac{\lambda}{\varepsilon_{hkl} * \cos(\theta)} + \eta * \tan(\theta)$$

## IV. Techniques de caractérisations et de mise en forme

avec  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X,  $\varepsilon_{hkl}$  la taille apparente de la cristallite dans la direction (hkl),  $\eta$  le facteur de contrainte et  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau. On peut remarquer que si l'on néglige le facteur de contrainte, on retrouve la formule de Scherrer. Pour des cristallites anisotropes (plaquettes par exemple), l'élargissement dans deux directions [hkl] différentes peut être différent.

Chaque raie des diagrammes de diffraction expérimentaux a été modélisée par une fonction de Voigt à l'aide du logiciel WinPLOTR (FullProfSuite). Si plusieurs harmoniques de plans (hkl) sont présents sur le diagramme de DRX, l'élargissement moyen des cristallites dans la direction [hkl] est tiré de la droite :

$$\beta_{hkl} * \cos(\theta) = f[\sin(\theta)].$$

Dans le cas contraire, un élargissement moyen est calculé en traçant la droite :

$$\beta * \cos(\theta) = f[\sin(\theta)].$$

Enfin, si peu de raies de diffraction sont exploitables (dû par exemple à la présence de plusieurs phases simultanément), le facteur de contrainte est négligé et un élargissement moyen est calculé sur chaque raie individuelle grâce à la formule de Scherrer :

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{\beta * \cos(\theta)}$$

La diffraction des rayons X sur les échantillons synthétisés en presse Paris-Edimbourg ne peut être réalisée sur le même appareil en raison de la faible quantité des échantillons. Ils ont donc été caractérisés à l'IMPIC sur un diffractomètre Rigaku MM07 HF équipé d'une anode tournante au molybdène ( $K\alpha = 0,709319 \text{ \AA}$ ). Les données sont collectées sur un détecteur Raxis4++ à double plaque image (300\*300 mm). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un collimateur de 500  $\mu\text{m}$  et la plaque image est exposée pendant 30 minutes. La distance entre le détecteur et l'échantillon est calibré à l'aide d'une référence au LaB<sub>6</sub> et l'intégration de l'image est réalisé avec le logiciel Fit2D développé à l'ESRF.

### IV.2. Diffusion des rayons X

Les expériences de diffusion des rayons X ont été réalisés à l'IMPIC par Benoit Baptiste sur un diffractomètre PANALYTICAL Empyrean équipé d'une anode en cuivre. La mesure est réalisée en transmission et l'intensité diffusée évaluée à l'aide d'un détecteur PixCel. L'échantillon est placé dans un capillaire en kapton rempli et scellé en boîte à gants. Le calcul de la fonction de distribution de paires a été effectué par Laurent Cormier à l'IMPIC.

### IV.3. Adsorption-désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote ont été collectées sur un appareil Belsorp Max (Bel Japan) au Laboratoire de Réactivité des Surfaces. Les échantillons sont dégazés pendant 15 heures à 150 °C avant la mesure. Les données sont analysées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) pour le calcul de la surface spécifique.

### IV.4. Microscopie électronique

La microscopie électronique en transmission est réalisée sur un appareil Tecnai Spirit 2 équipé d'un canon à électron à cristal de LaB<sub>6</sub> et opérant à une tension d'accélération de 120 kV. Les échantillons sont déposés sur des grilles de cuivre recouvertes d'une membrane de carbone. En raison de la sensibilité des échantillons à l'air, les dépôts sont effectués en boîte à gants, sous argon, en trempant les grilles dans la poudre à analyser. Les clichés de diffraction électronique à sélection d'aire (SAED) sont calibrés avec un échantillon d'or comme référence.

Les clichés HRTEM ont été réalisés par Patricia Beaunier sur un JEOL JEM 2011 utilisant une anode LaB<sub>6</sub> à 200 kV à l'Institut des Matériaux de Paris Centre.

Les clichés de microscopie à balayage électronique ont été réalisés sur un microscope SEM-FEG HITACHI SU-70 par David Montero à l'Institut des Matériaux de Paris Centre.

### IV.5. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN solide <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>11</sup>B et <sup>23</sup>Na ont été réalisés à la plateforme IMPC en partenariat avec Cristina Coelho-Diego grâce à un spectromètre AV700 (Bruker) pourvu d'un aimant permanent de 16,3 T. Il s'agit d'expériences en rotation à l'angle magique MAS à 20 kHz dans des rotors de diamètre interne 2,5 mm et à 10 KHz dans des rotors de diamètre interne de 3,2 mm. Les spectres sont calibrés par rapport au signal de l'acide borique (> 99,5 %, Sigma-Aldrich). Les rotors sont remplis en boîte à gants sous atmosphère inerte.

### IV.6. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été réalisés au Laboratoire de Réactivité des Surfaces en partenariat avec Jean-Marc Krafft. Le spectromètre Raman utilisé est un Kaiser Optical System Raman Analyzer RX1 microprobe équipé d'une diode laser à 785 nm. Le spectromètre est couplé à l'aide d'une fibre optique à un microscope LEICA permettant de réaliser des images optiques de la zone mesurée.

### IV.7. Analyse de la composition chimique

Les analyses EDX sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) S-3400N (Hitachi) équipé d'un détecteur EDX (Oxford). La tension d'accélération des électrons est fixée à 10 kV. L'homogénéité de l'échantillon est vérifiée en réalisant plusieurs mesures à différents endroits. Une moyenne de la teneur de chaque élément est réalisée en ne prenant en compte ni le carbone dont la mesure est faussée par une métallisation initiale et par le support d'échantillon (scotch de carbone), ni l'oxygène qui s'adsorbe à la surface de l'échantillon.

Les analyses élémentaires CHN ont été réalisées par Marie-Françoise Bricot à l'Institut des Substances Naturelles à Gif-Sur-Yvette sur un analyseur CHN 2400 (Perkinelmer). La température de combustion est de 940 °C et la détection est réalisée par conductibilité thermique.

L'analyse élémentaire par ICP-OES (5100 SVDV Agilent) a été réalisée en partenariat avec Benoît Caron sur la plateforme ALIPP6.



## IV. Techniques de caractérisations et de mise en forme

L'EELS a été réalisée sur un microscope JEOL 2100 Plus équipé d'un canon à électron à cristal de  $\text{LaB}_6$ , opérant à une tension d'accélération de 200 kV par Dalil Brouri et Sandra Casale sur la plateforme de l'Institut de Chimie des Matériaux de Paris Centre.

Les spectres XPS des échantillons ont été acquis par Christophe Méthivier sur la plateforme de l'Institut des Matériaux de Paris Centre sur un appareil Omicron Technology muni d'un analyseur hémisphérique (SPECS). La source de rayons X est une cathode d'aluminium munie d'un monochromateur sélectif de la raie  $\text{Al K}\alpha$ . Les spectres sont calibrés sur le pic  $\text{C1s}$  fixé à 285,0 eV. Les échantillons sous forme de poudres sont préparés par pressage dans une feuille d'indium.

### IV.8. Mise en forme par dip-coating

Les expériences de mise en forme de films minces ont été réalisées avec un dip-coater ACEdip 2.0 (SOLGELWAY) à différentes vitesses de retrait ( $v = 10, 20, 100, 500$  et  $1000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) avec parfois plusieurs dépôts successifs sur le même substrat.

## Annexe III. Synthèses de composites nanostructurés

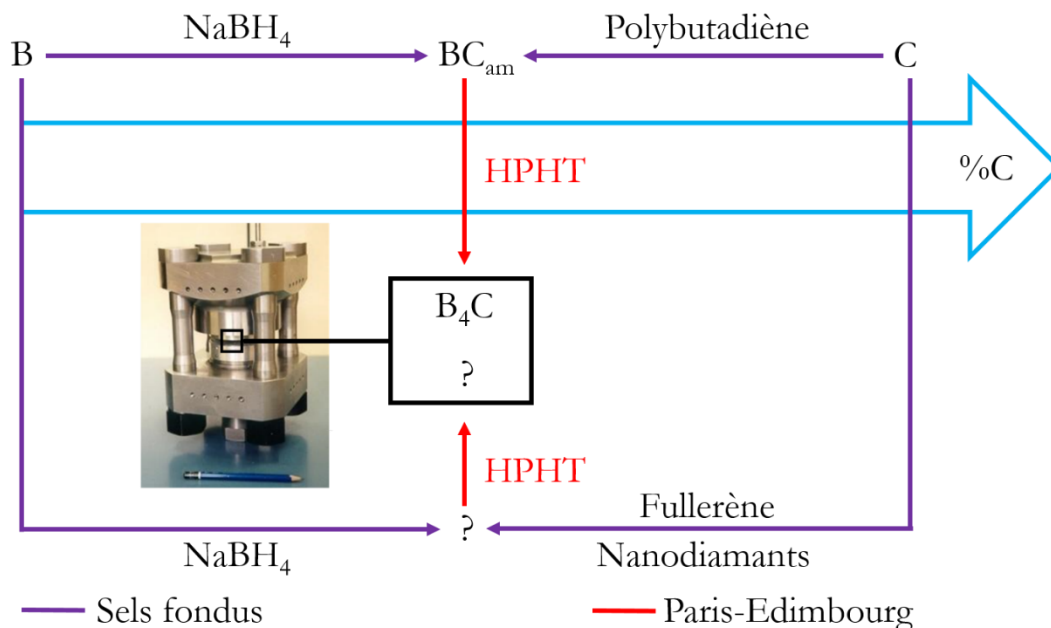
---

## Introduction

Le développement de nouveaux matériaux nanostructurés composés de bore et de carbone est très intéressant du point de vue fondamental comme du point de vue applicatif (voir Chapitre IV). La synthèse colloïdale en sels fondus mène à des nanoparticules de carbures de bore amorphes, grâce à la décomposition de  $\text{NaBH}_4$  et du polybutadiène dans l'iodure de sodium. Ces particules, utilisées comme précurseurs pour les expériences HPHT, donnent des carbures de bore cristallins de structure  $\text{B}_4\text{C}$ . Cette stratégie de synthèse, détaillée au chapitre IV n'est évidemment pas unique (Figure AIII.1).

Une autre voie de synthèse de matériaux a commencé à être développée au cours de ce doctorat. Son objectif est de fournir des composites bore-carbone nanostructurés, c'est-à-dire des matériaux où le bore et le carbone sont spatialement séparés sur des distances de l'ordre de la dizaine du nanomètre. Deux sources de carbone paraissant pertinentes dans cette recherche de nouveaux matériaux ont été choisies : des nanodiamants (fournis par l'Institut franco-allemand de recherche de Saint-Louis ISL) et du fullerène commercial. La composition chimique de ces deux composites a été fixée à un ratio B:C théorique de 1:1 pour une première étude préliminaire.

Une voie de synthèse de composites en deux étapes a été imaginée. Dans un premier temps, la formation d'un composite bore amorphe-nanodiamant ou bore amorphe-fullerène par décomposition du borohydrure de sodium en sels fondus est réalisée. Dans un second temps, ce composite est cristallisé sous haute pression et haute température pour cristalliser le bore amorphe en évitant ainsi la croissance des nanoparticules au sein du composite.



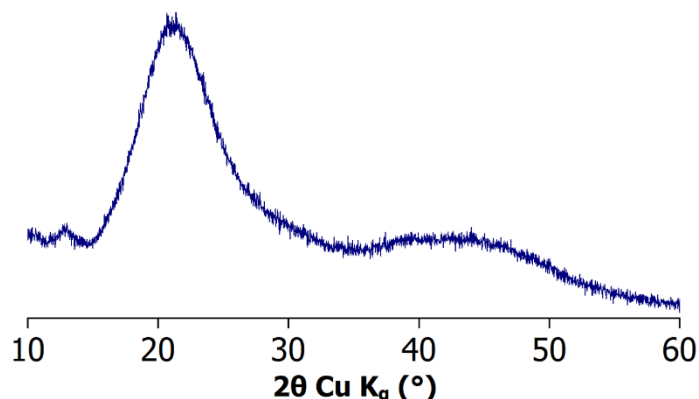
**Figure AIII.1. Recherche de nouveaux carbures de bore**

Dans cette annexe, la synthèse du composite en sels fondus bore amorphe-fullerène sera présentée dans la première partie ainsi que des expériences *in situ* de cristallisation sous hautes pressions réalisée au synchrotron SOLEIL. La seconde partie de cette annexe sera consacrée, elle, au composite bore-nanodiamant, sa synthèse et des expériences *in situ* réalisées au synchrotron SOLEIL.

## I. Synthèse de composites bore-fullerène

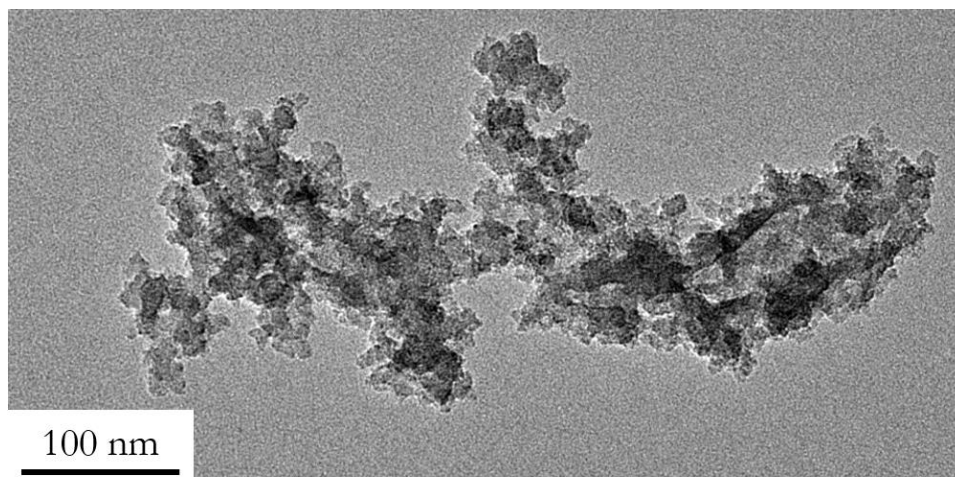
### I.1. Synthèse en sels fondus

La synthèse du composite se déroule dans l'iodure de sodium via la décomposition de  $\text{NaBH}_4$  en présence de fullerène avec un ratio B:C de 1. Après 2 heures à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte, une poudre noire est récupérée par centrifugation après lavage au méthanol puis séchée à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous vide. Le surnageant récupéré est transparent de couleur marron probablement due à la présence de fullerènes éliminés lors du lavage.



**Figure AIII.2. Diagramme de DRX du matériau obtenu après décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans  $\text{NaI}$  en présence de fullerène dans un ratio B:C 1:1.**

Le diagramme de DRX du matériau obtenu est présenté à la Figure AIII.2. Aucun composé cristallin n'est détecté par DRX. Une image TEM du matériau est donnée à la Figure AIII.3. Le matériau est composé de nanoparticules agrégées inférieures à 10 nanomètres de diamètre. L'analyse chimique par ICP-OES donne une composition chimique  $\text{B}_{76}\text{C}_7\text{Na}_{19}$  même si des expériences complémentaires d'analyse chimique par XPS et WDXRF seraient nécessaires.



**Figure AIII.3. Images TEM du matériau obtenu après décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans  $\text{NaI}$  en présence de fullerène dans un ratio B:C 1:1.**

La structure locale du matériau est sondée par RMN solide du bore  $^{11}\text{B}$  (Figure AIII.4). Deux pics aux mêmes déplacements chimiques que le bore en environnement oxydé sont présents vers 0 et 12 ppm. Le pic caractéristique des liaisons B-C situé aux alentours de 30 ppm dans le spectre des nanoparticules de bore amorphe est maintenant aux alentours de 24 ppm. Enfin, la

## I.1. Synthèse en sels fondus

gaussienne caractéristique du bore amorphe semble peu intense et n'est pas centrée vers -10 ppm. Cette différence de déplacement chimique pourrait suggérer une réaction au moins partielle du bore avec le fullerène.

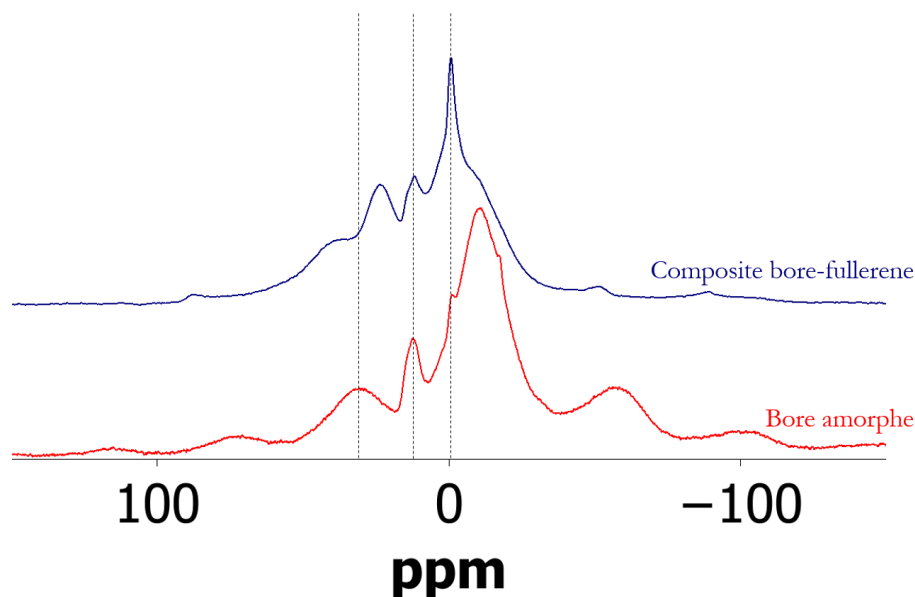


Figure AIII.4. Spectre RMN solide  $^{11}\text{B}$  des nanoparticules de bore amorphe (en rouge) et du matériau obtenu lors de la synthèse en présence de fullerène (en bleu).

## I.2. Cristallisation sous haute pression et hautes températures

La cristallisation du composite précédemment synthétisé sous haute pression pourrait mener à un composite bore-carbone intéressant. En effet, le bore amorphe est un précurseur de matériau ultradur et le fullerène pourrait apporter la propriété de conductivité électronique au sein de l'échantillon.

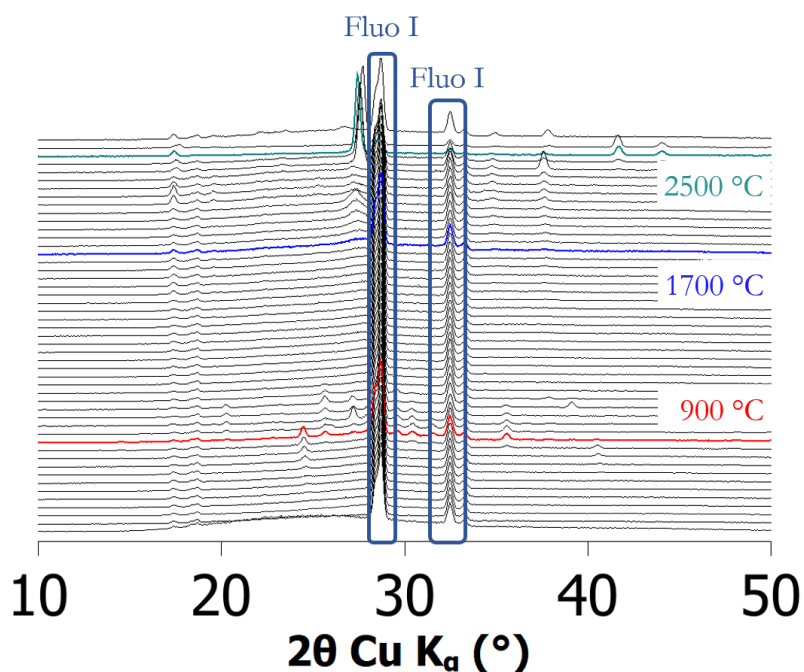


Figure AIII.5. Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés *in situ* au sein de la presse Paris-Edimbourg à 5 GPa au cours du chauffage de l'échantillon à SOLEIL.

## I.2. Cristallisation sous haute pression et hautes températures

Des expériences de cristallisation à 5 GPa en presse Paris-Edimbourg ont donc été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne PSICHE. Les diagrammes de DRX au cours du chauffage à 5 GPa sont représentés à la Figure AIII.5. Trois températures particulières (diagrammes DRX colorés) nous ont parus intéressantes : 900, 1700 et 2500 °C.

A 900 °C (Figure AIII.6), des pics de diffraction apparaissent et le diagramme se complexifie à 950 °C. On a donc cristallisation d'au moins une phase cristalline (peut-être deux) qui n'ont pas pu être indexées à partir des phases bore-carbone connues. Ces pics de diffraction disparaissent à 1200 °C, indiquant une amorphisation qui est maintenue jusqu'à 1700 °C.

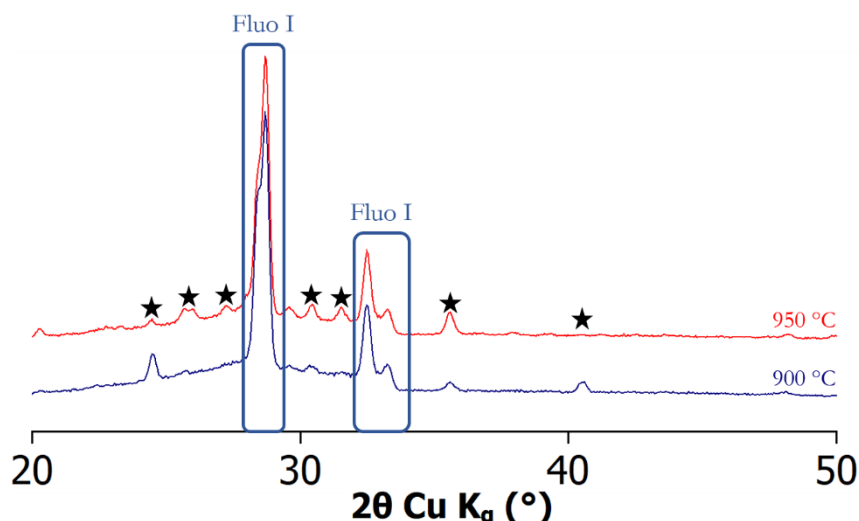


Figure AIII.6. Diagramme de DRX *in situ* à 900 °C (bleu) et 950 °C (rouge) à 5 GPa.

A 1700 °C, une phase isostructurale de B<sub>4</sub>C cristallise et reste l'unique phase cristalline jusqu'à 2500 °C où une phase isostructurale du graphite apparaît (Figure AIII.7). Les pics de cette phase lamellaire ne sont en revanche pas exactement à la position de ceux du graphite ce qui suggère soit un phénomène de dopage interlamellaire au sodium soit la formation de feuillets graphitiques dopés au bore. Après retour à pression ambiante, cette phase lamellaire disparaît et seule reste la phase isostructurale de B<sub>4</sub>C.

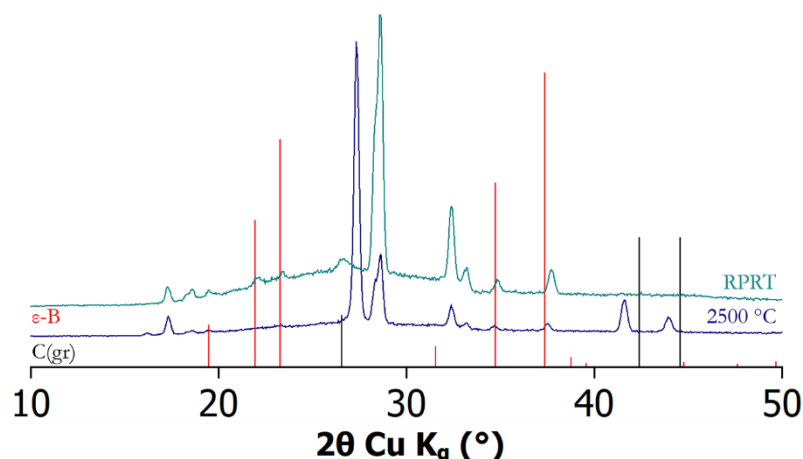


Figure AIII.7. Diagramme de DRX *in situ* à 2500 °C et 5 GPa (bleu) et après retour à température et pression ambiante (en vert). Les diagrammes du graphite (en noir, ICSD230104) et du bore ε-B (en violet, ICSD189437) sont donnés à titre de références.

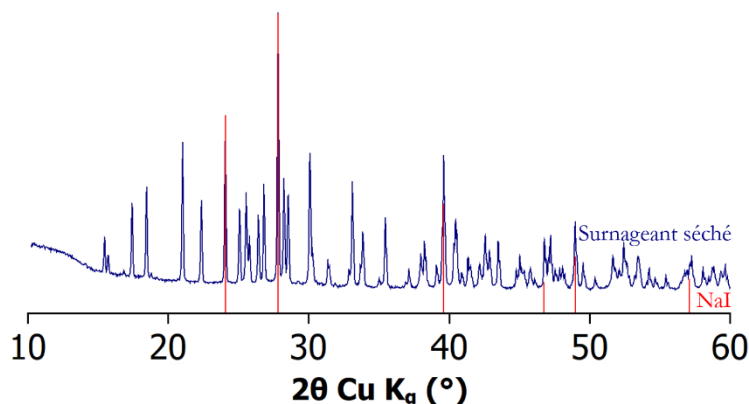
Le système bore-fullerène est donc complexe et mériterait plus d'expériences afin d'essayer d'isoler à pression ambiante la phase métastable obtenue à 900 °C et 5 GPa. La phase lamellaire obtenue à 2500 °C ne semble pas être stable à pression et température ambiante ce qui rend son isolation compliquée. En vue d'obtenir un matériau métastable à température ambiante, une source de carbone métastable, des nanodiamants, ont été utilisés comme précurseur initial de carbone.

## II. Synthèse de composites bore-diamants nanostructurés

### II.1. Synthèse en sels fondus

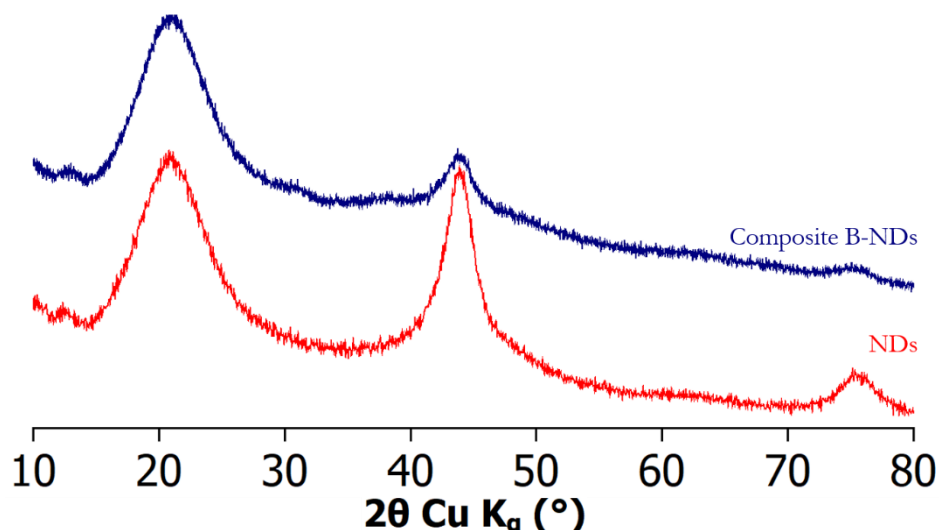
La synthèse du composite se déroule dans l'iodure de sodium et met en jeu la décomposition de  $\text{NaBH}_4$  en présence de nanodiamants fournis par l'ISL avec un ratio B:C égal à un. Après un chauffage à 900 °C pendant 2 heures sous atmosphère inerte, une poudre noire est isolée par lavage au méthanol et isolée par centrifugation puis séchée à 150 °C sous vide pendant 24 heures. Le surnageant récupéré est jaune transparent.

Le surnageant jaune possède la couleur caractéristique des suspensions colloïdales de nanodiamants. La possibilité de récupérer des nanodiamants dopés au bore par une voie liquide est très intéressante, notamment pour les propriétés de luminescence qui en découleraient. Une tentative d'analyse du surnageant par DLS a donc été réalisée mais aucun signal caractéristique d'une suspension colloïdale de nanoparticules n'a pu être détecté, vraisemblablement dû à une concentration trop faible. La mise à sec du surnageant conduit à une poudre blanche (les nanodiamants initiaux sont gris cendre) qui analysée par DRX montre un diffractogramme avec de multiples pics de diffractions caractéristiques des cristaux moléculaires.



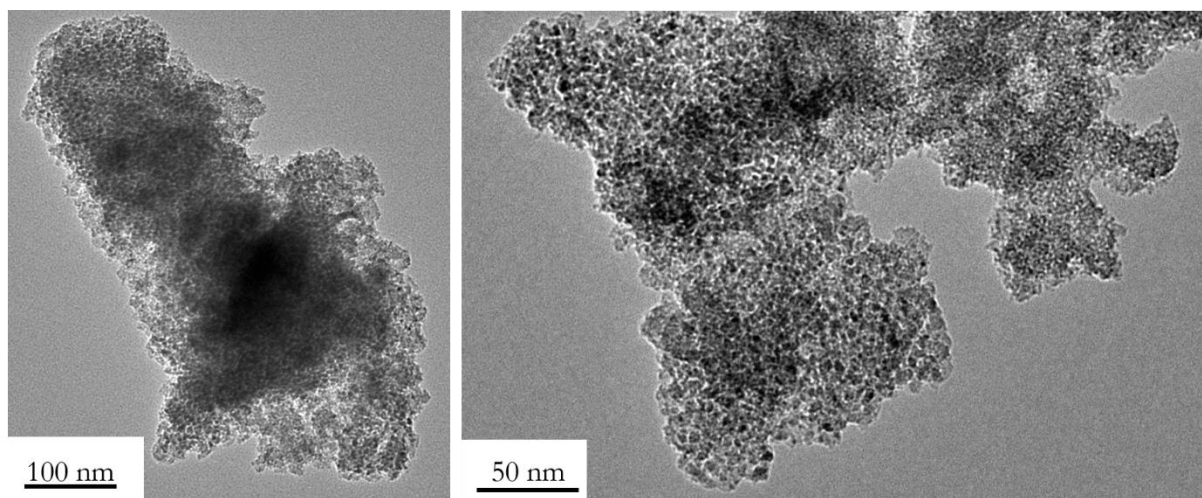
**Figure AIII.8. Diagramme de DRX de la poudre grise obtenue après évaporation du méthanol du surnageant (en bleu). Diagramme de référence de NaI (en rouge, ICSD61502)**

Le diagramme de DRX de la poudre récupérée est présenté à la Figure AIII.9. Le signal de diffraction des nanodiamants est présent sous forme de pics larges caractéristiques de leur taille nanométrique.



**Figure AIII.9.** Diagramme de DRX des nanodiamants fournis par l'ISL (en rouge) et du matériau obtenu après décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans  $\text{NaI}$  en présence des nanodiamants dans un ratio B:C 1 :1 (en bleu).

Les images TEM du matériau obtenu sont présentées à la Figure AIII.10. Ce matériau est composé d'agrégats de nanoparticules d'environ 10 nm de diamètre, certaines semblent plus contrastées que d'autres. L'analyse chimique par ICP-OES donne une composition chimique  $\text{B}_{77}\text{C}_{10}\text{Na}_{13}$  même si des expériences complémentaires d'analyse chimique par XPS et WDXRF seraient nécessaires.



**Figure AIII.10.** Images TEM du matériau obtenu après décomposition de  $\text{NaBH}_4$  dans  $\text{NaI}$  en présence des nanodiamants dans un ratio B:C 1 :1.

Le spectre RMN solide du bore  $^{11}\text{B}$  confirme la présence de bore amorphe ayant le même déplacement chimique que les nanoparticules de bore amorphe synthétisées dans le chapitre I. On peut remarquer que le pic attribué aux liaisons B-C situé aux alentours de 30 ppm est maintenant à un déplacement plus faible à 24 ppm.



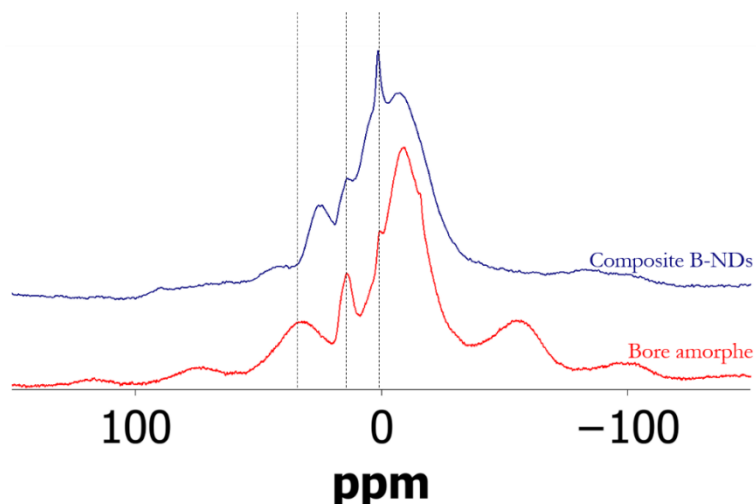


Figure AIII.11. Spectre RMN solide  $^{11}\text{B}$  des nanoparticules de bore amorphe (en rouge) et du matériau obtenu lors de la synthèse en présence de nanodiamants (en bleu).

La cristallisation de ce composite sous haute pression peut s'avérer très intéressante. En limitant la diffusion, la cristallisation des nanoparticules de bore en une phase de structure  $\text{B}_4\text{C}$  pourrait mener à un composite  $\text{B}_4\text{C}$ -nanodiamants. Le diamant étant le matériau le plus dur jamais recensé et le carbure de bore étant lui aussi un matériau adur ( $H_v \approx 38 \text{ GPa}$ ), ce composite pourrait avoir des propriétés mécaniques très intéressantes. De plus, l'extrême stabilité chimique du carbure de bore pourrait conférer à ce composite une grande résistance chimique, améliorant ainsi celle du diamant.

## II.2. Cristallisation sous haute pression et hautes températures

Des expériences de cristallisation à 5 GPa en presse Paris-Edimbourg ont donc été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne PSICHE. Les diagrammes de DRX au cours du chauffage à 5 GPa sont représentés à la Figure AIII.12.

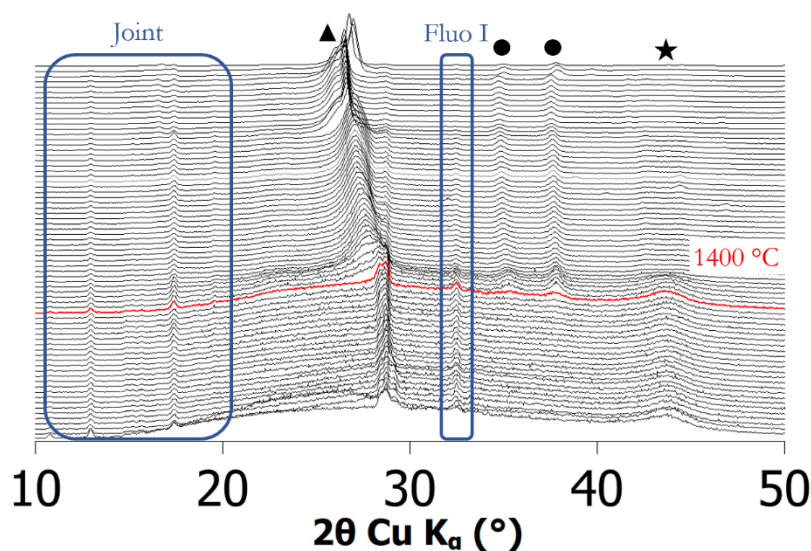


Figure AIII.12. Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés *in situ* au sein de la presse Paris-Edimbourg à 5 GPa au cours du chauffage de l'échantillon obtenu par traitement dans NaI de  $\text{NaBH}_4$  et de nanodiamants. Les pics de diffraction principaux du diamant, du graphite et du carbure de bore sont repérés respectivement par une étoile, un triangle et des disques.

## II.1. Cristallisation sous haute pression et haute températures

Afin de visualiser plus précisément les modifications structurales en fonction de la température, quatre diagrammes de DRX sont tracés à la Figure AIII.13. A 5 GPa et 1275°C, la seule phase cristalline présente est le nanodiamant. Après une montée en température jusqu'à 1425 °C (46 minutes au total), les nanodiamants et une phase isostructurale de B<sub>4</sub>C sont présents simultanément dans l'échantillon. Les nanodiamants s'amorphisent peu après et à plus haute température (2325 °C par exemple), il y a présence d'une phase de structure B<sub>4</sub>C et de graphite.

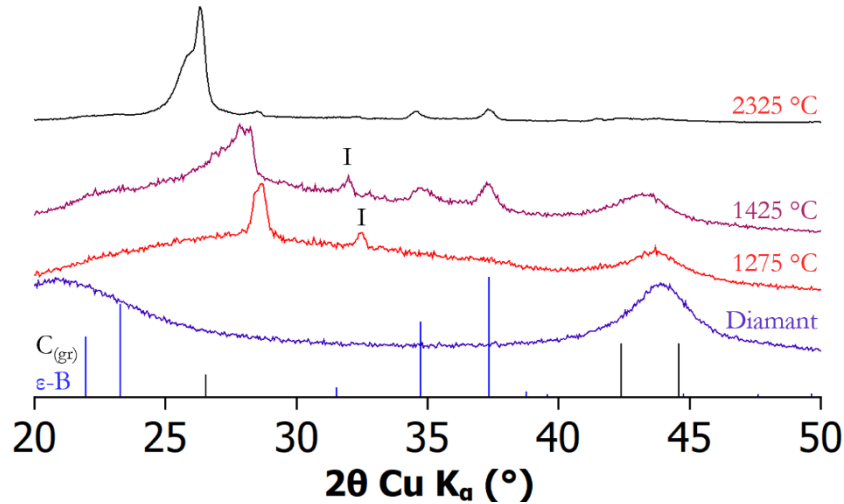


Figure AIII.13. Diagrammes de DRX réalisés *in situ* au sein de la presse Paris-Edimbourg à 5 GPa pour trois températures différentes. Les diagrammes des nanodiamants (violet), du graphite (en noir, ICSD230104) et du bore B<sub>4</sub>C (en violet, ICSD189437) sont données à titre de référence.

Après retour à pression et température ambiante (Figure AIII.14), un mélange B<sub>4</sub>C- graphite est obtenu.

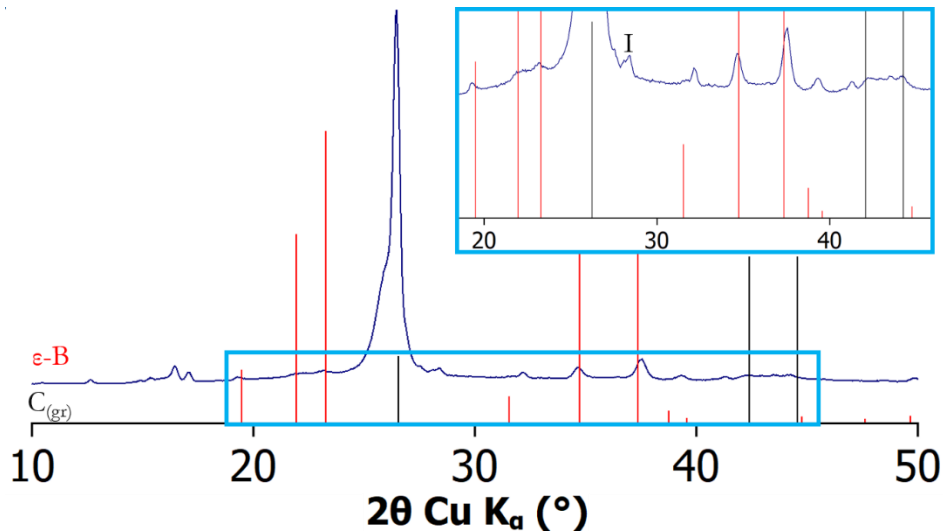


Figure AIII.14. Diagramme de DRX après retour à température et pression ambiante. Les diagrammes du graphite (en noir, ICSD230104) et du bore ε-B (en violet, ICSD189437) sont données à titre de référence.

Cette expérience est donc très prometteuse. En fonction du temps de chauffage, on peut choisir d'avoir un composite bore-diamant ou bore-graphite. Des expériences complémentaires *ex situ* afin d'isoler les deux composites et de s'assurer que le composite B<sub>4</sub>C-diamant est bien

métastable à pression et température ambiante sont nécessaires. Une caractérisation poussée de leurs propriétés sera à mener, dureté mais aussi propriétés de luminescence dans le cas du composite avec les nanodiamants et de conductivité dans celui du composite avec le graphite. En effet, la combinaison au sein d'un même matériau de propriétés de dureté et de luminescence ou de dureté et de conduction électrique pourrait ouvrir de nouvelles perspectives d'applications.

## Conclusion

Cette annexe présente brièvement les résultats obtenus lors des tentatives de synthèse de composites nanostructurés bore-carbone. Ces composites, venant compléter l'obtention d'un composé carbure de bore cristallin synthétisé au chapitre IV, permettent d'explorer le diagramme de phase bore-carbone d'une manière complémentaire.

Le composite bore-fullerène est le système le plus complexe. En effet, une phase métastable à 5 GPa apparaît à 900 °C et des expériences complémentaires sont nécessaires afin d'envisager d'isoler cette phase à pression et température ambiante. Après une amorphisation à 1200 °C, une phase isostructurale de B<sub>4</sub>C cristallise à 1700 °C et une phase isostructurale du graphite cristallise en parallèle à 2500 °C. Cette phase n'est en revanche pas isolable à pression et température ambiante, ce qui rend son étude difficile.

Le composite bore-nanodiamant est un système qui semble prometteur. Il semble possible de cristalliser simultanément une structure B<sub>4</sub>C et des nanodiamants à 5 GPa à 1425 °C. Après optimisation de la synthèse, un composite formé de deux matériaux ultradurs pourrait ainsi être obtenu. Son obtention à pression et température ambiante est encore à confirmer. Les nanodiamants s'amorphisent ensuite à une température supérieure à 1425 °C et il semble possible d'obtenir un composite  $\epsilon$ -B-graphite à pression et température ambiante. Des mesures de conductivité et de dureté sur cet échantillon sont nécessaires mais il pourrait s'agir d'un matériau ultradur conducteur, deux propriétés rarement communes au sein d'un même matériau.

Le choix du précurseur en sels fondus, fullerène ou diamant par rapport au polybutadiène du chapitre IV, a donc une grande influence sur l'évolution du système que ce soit dès l'obtention du matériau après la synthèse colloïdale en sels fondus ou après traitement haute pression haute température.